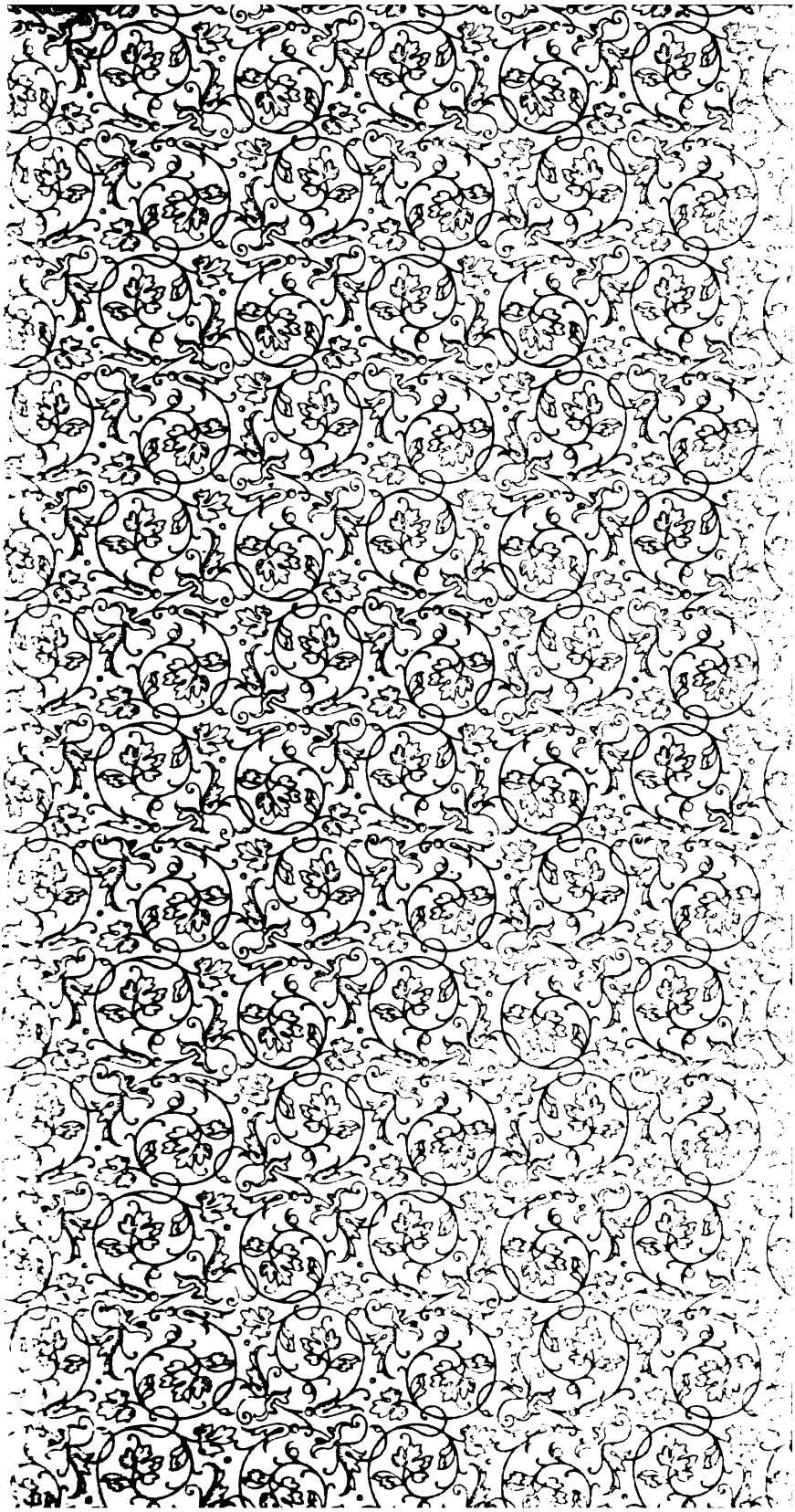


Die Industrie

des

Steinkohlentheers

und

Ammoniaks

Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig

Die Industrie
des
Steinkohlentheers
und
Ammoniaks

Von

Dr. Georg Lunge
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich

---

Vierte Auflage

umgearbeitet und stark vermehrt
von

Dr. Hippolyt Köhler
technischem Chemiker für die Industrie des Steinkohlentheers

Erster Band

Steinkohlentheer

Mit 201 in den Text eingedruckten Abbildungen

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1900

Vorwort.

Die dritte Auflage dieses Werkes, welche im Jahre 1888 erschien, umfaßte einen Band von 657 Seiten, das heißt fast den doppelten Umfang der zweiten (von 1882) und weit mehr als den dreifachen Umfang der ersten (von 1867). In ähnlichen, wenn auch nicht ganz so schroffen Verhältnissen hat sich der Stoff seit 1888 angehäuft und als die Nothwendigkeit einer neuen Bearbeitung an mich herantrat, fühlte ich mich dieser Last um so weniger gewachsen, als meine noch verfügbare, gegen früher erheblich geminderte Arbeitskraft durch andere Aufgaben beansprucht war, und als ich gleichzeitig seit längerer Zeit den Mangel des mir früher gegönnten persönlichen Contactes mit den hier behandelten Industrien schmerzlich empfinden mußte.

Ich betrachte es als ein großes Glück für die mir am Herzen liegende Weiterführung dieses Werkes, daß es mir gelungen ist, in Herrn Dr. H. Köhler, dem langjährigen Leiter bedeutender Theerverarbeitungswerke, einen Mann zu finden, der, wie wenig Andere zu einer solchen Aufgabe geeignet ist, da er einerseits noch heute mitten in der Praxis steht, andererseits seine wissenschaftlichen und literarischen Sporen längst verdient hat. Herr Dr. Köhler hat sich der Aufgabe, mein Werk zu einem den Bedürfnissen der Gegenwart entsprechenden und genügenden umzugestalten, mit ebenso viel Eifer wie Sachkenntniß gewidmet. Unter Beibehaltung des größten Theiles der dritten Auflage ist in seinen Händen der neue, aus der Praxis und der Literatur entnommene Stoff so stark in fast allen Capiteln angeschwollen, daß das Werk nunmehr in zwei Bände (Steinkohlentheer und Ammoniak) getheilt werden mußte. Seine Zusätze haben meine volle Beistimmung gefunden, und muß also die vorliegende vierte Auflage als unser gemeinschaftliches Werk angesehen werden. Ich darf wohl mit folgendem Satze aus meiner letzten Vorrede schließen: „Möge das Buch in dieser neuen Gestalt zu den Freunden, welche sich seine Vorgänger erworben haben, noch recht zahlreiche neue gesellen, und vor Allem sich dem Praktiker als zuverlässiger und brauchbarer Rathgeber erweisen.“

Zürich, im November 1899.

G. Lunge.

Es ist mir ein Bedürfniß, Herrn Prof. Dr. Lunge für das Vertrauen, das er mir durch die Uebertragung der Bearbeitung der vierten Auflage seines Werkes „Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“ entgegengebracht hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen. Ich habe mich des mir gewordenen Auftrages mit um so größerer Freudigkeit entledigt, als das Lunge'sche Werk bereits in seiner ersten Auflage bei meinem Eintritte in die mir liebgewordene Industrie des Steinkohlentheers vor nunmehr zwanzig Jahren mein treuer Führer gewesen ist und sich mir in seinen späteren Auflagen fast immer als zuverlässiger Rathgeber erwiesen hat. Ich habe daher auch bei der neuen Bearbeitung fast das ganze Material der dritten Auflage unverändert benutzen können.

Bei der nun vorliegenden vierten Auflage glaubte ich der Steinkohle, als dem gemeinsamen Ausgangsmateriale der beiden Industriezweige, eine etwas eingehendere Betrachtung zu Theil werden lassen und auch dem rein wissenschaftlichen Theile einen breiteren Raum gewähren zu sollen. Es schien mir dies mit Rücksicht auf die Beurtheilung der über die Bildung des Theers und Ammoniaks aus Steinkohle herrschenden Ansichten nicht ohne Werth zu sein, insofern dadurch, besonders durch Anführung wichtiger synthetischer Methoden, einige Anregung zu neuen Forschungen auf diesem Gebiete gegeben werden kann. Die Theorie der Theerbildung selbst ist ja in jüngster Zeit erst durch die exacten und interessanten Arbeiten von G. Kraemer und seinen Mitarbeitern, von Heusler und von Haber in eine Bahn eingelenkt worden, welche der thatsächlichen Unterlage keineswegs entbehrt und es hat den Anschein, als ob dieser Frage für die Folge ein immer lebhafteres Interesse entgegengebracht werden wird.

Weit umfangreicher sind natürlich die Ergänzungen, welche der praktische Theil des Werkes, einschließlich der analytischen Arbeiten erfahren mußte. Hier sind es namentlich die Fortschritte im Kokereibetrieb (Koksöfen, Benzolgewinnung aus Ofengasen) und der Industrie des Ammoniaks (neue Gewinnungsmethoden, flüssiges, condensirtes Ammoniak), welche eine eingehendere Behandlung erheischten; aber auch die Verarbeitung des Steinkohlentheers selbst, bezw. die Gewinnung und Reindarstellung der Theerproducte, namentlich des Naphtalins, der Carbolsäure, des Anthracens und die Pyridinbasen hat mancherlei Bereicherung erfahren müssen, wozu nicht allein meine eigenen, langjährigen Erfahrungen den Stoff lieferten, sondern auch in dankenswerther Weise Mittheilungen von Freunden und Fachgenossen, theilweise auch durch gütige Vermittelung des

Herrn Prof. Dr. Lunge zur Verfügung standen. Unter diesen nenne ich besonders die Herren Generaldirector Hilgenstock in Dahlhausen a. d. Ruhr, Prof. Dr. H. Hirzel in Leipzig-Plagwitz, Chefchemiker Dr. J. Bueb in Dessau und die Firma „Maschinenfabrik Germania", vorm. J. S. Schwalbe und Sohn in Chemnitz. Die reichhaltige Patent- und technische Literatur wurde gemeinsam von Herrn Prof. Dr. Lunge und mir gesichtet und man wird kaum eine wichtigere Publication des letzten Jahrzehntes finden, welche nicht in gebührender Weise berücksichtigt worden wäre.

Die großen Nebenzweige der Industrie des Steinkohlentheers, die Fabrikation von Asphalt, Dachpappen und Ruß, schienen mir gleichfalls mehr als der bloßen Erwähnung werth zu sein, namenlich auch um deßwillen, weil sie als wichtige Absatzquellen für jede Theerdestillation eine große Rolle spielen und auch das Lunge'sche Werk sich in diesen Industrien längst als unentbehrlicher Führer eingebürgert hat, ohne welchen heute kaum eine nennenswerthe Fabrik dieser Branchen anzutreffen ist.

Besondere Anerkennung muß schließlich der Verlagsbuchhandlung ausgesprochen werden, welche das Werk in liberalster Weise mit einer großen Anzahl vortrefflich ausgeführter, größtentheils nach Originalzeichnungen hergestellter Stiche ausgestattet und es ermöglicht hat, daß die meisten, während des Druckes erschienenen Veröffentlichungen noch in den fertigen Satz haben eingeschoben werden können; doch war es nicht zu umgehen, eine Anzahl derselben dem zweiten Bande als „Nachträge" anzufügen.

Es darf mithin ohne Uebertreibung behauptet werden, daß die neue Auflage des Lunge'schen Werkes in der That ein treues Bild giebt von der wissenschaftlichen und technischen Höhe, auf welcher sich die wichtigen Industriezweige des Steinkohlentheers und des Ammoniaks im Augenblicke des Erscheinens befinden.

Worms, im November 1899.

H. Köhler.

Inhaltsverzeichniß.

Seite

Einleitung 1

Erstes Capitel. Die Steinkohle als Rohmaterial des Steinkohlentheers 1

Entstehung der Steinkohle 1
Eigenschaften und Zusammensetzung der Steinkohle 3
Aromatische Bestandtheile der Steinkohle 4
Harzartige Bestandtheile der Steinkohle 5
Gasförmige Bestandtheile der Steinkohlenlager 5
Hauptlagerstätten und Gesammtproduction an Steinkohlen 6
Gesammtvorrath der Natur an Steinkohlen und mögliche Erschöpfung desselben 7
Procentualer Verbrauch an Steinkohlen im Haushalte und den verschiedenen Industrien 9
Mögliche Weltproduction an Steinkohlentheer 9

Die trockene Destillation der Steinkohle 9

Proceß der trockenen Destillation. Rückstand 9
Gase. Wässeriges Destillat. Theer 10
Verhältniß, in dem die Nebenproducte zu der Einnahme der Gasfabriken beitragen. Ursachen der Entwerthung 12
Darstellung von Theer aus Koksöfen und anderen neuen Quellen . 15
Geschichtliches über die Anwendung von Steinkohlentheer und der daraus gewonnenen Producte 18
Menge des erzeugten Steinkohlentheers 23

Zweites Capitel. Herkunft des Steinkohlentheers 30

A. Die Erzeugung von Theer in den Gasfabriken. Einfluß der Temperatur 34
Einfluß der Verschiedenheit der Kohlensorten (Cannelkohle ꝛc.) . . . 36
Gesammtausbeute von Theer aus der Steinkohle 39
Vorschläge zur Vergrößerung der Menge oder Verbesserung der Qualität des Theers 41
Gewinnung der im Leuchtgas suspendirt enthaltenen Theerbestandtheile. Verfahren von Pelouze und Audonin u. A. 43
Gewinnung des im Leuchtgas dampfförmig enthaltenen Benzols . . 47

Seite
Durch Druck (Pintschgas) 49
Durch flüssige Absorptionsmittel 50
Aus Koksofengas 52
Verfahren von Carvès u. A. 53
Bemühungen von Brunck 53
Mittheilungen von Kraemer und Donath 54
Verfahren von Hirzel 55
Verfahren von Heinzerling 62
Zusammensetzung der Koksofengas-Rohbenzole nach Lunge und Köler 63
Extraction des Benzols aus Leuchtgas durch Salpetersäure 64

B. Theer (und Ammoniak) als Nebenproducte der Koksfabrikation . . . 65
Erste Versuche 66
Neuer Aufschwung 69
Verzeichniß der Patente 69
Modificirte Bienenkorböfen 72
Jameson-Ofen 73
Andere Vorschläge 74
Geschlossene Bienenkorböfen 75
Modificirte Coppé-Oefen. Lürmann's Ofen 76
Hoffmann-Otto-Ofen 77
Otto-Oefen mit Gasfeuerung 83
Condensationseinrichtungen der Otto-Oefen 85
Koksofen von Reinhaus 89
Modificirte Carvès-Oefen 90
Verbindung mit Regeneratoren: Carvès-Simon-Ofen 91
Hüssener's Ofen 98
Semet-Solvay-Ofen 100
Beschaffenheit des Koksofentheers aus verschiedenen Oefen 106
Vereinigung der Kokerei mit anderen Industrien (Soda) 113

C. Theer und Ammoniak aus Gasgeneratoren 114
Beschaffenheit des Generatortheers 114

D. Theer und Ammoniak aus Hohofengasen 115
Gartsherrie-Proceß 116
Hohofentheer 121

E. Theer bei der Wassergaserzeugung 122
Beschaffenheit des Wassergastheers 123
Boulton's Mittheilungen über den Werth des Wassergastheers . 124

F. Erzeugung von dem Steinkohlentheer ähnlichen Gemischen durch Zersetzung gewisser Dämpfe bei hohen Temperaturen. Oelgasproceß 124
Hydrocarbon 127
Beschaffenheit des Oelgastheers 127
Ueberhitzung der Dämpfe von Braunkohlentheer, Holztheer, Petroleum 128
Versuche zu Baku 130
Versuche in Amerika 133
Allgemeine Bemerkungen über Steinkohlentheer verschiedener Herkunft 133
Bedingungen des Vorherrschens aromatischer und fetter Kohlenwasserstoffe 134
Bestimmung des Ausbringens von Theer und Ammoniak aus Kohle 135

Seite

Drittes Capitel. Eigenschaften des Steinkohlentheers und seiner Bestandtheile 137

Steinkohlentheer 137
Elementarzusammensetzung 138
Tabelle der Bestandtheile des Theers 139
Methanreihe (Paraffine) 144
Aethylenreihe (Olefine) 147
Aromatische Additionsproducte (Naphtene). Acetylenreihe 150
Reihe $C_n H_{2n-2}$ 154
Reihe $C_n H_{2n-4}$ 155
Benzolreihe. Bildung von deren Gliedern 157
Benzol 158
Toluol 163
Xylole 164
Trimethylbenzole. Aethylbenzol 167
Tetramethylbenzole. Styrol. Inden 168
Naphtalin 171
Hydrüre desselben 173
Methylnaphtaline. Acenaphten 175
Diphenyl. Fluoren 177
Anthracen 178
Anthracenhydrüre. Paranthracen. Methylanthracen 181
Phenanthren. Pseudophenanthren. Synanthren 183
Fluoranthren. Pyren 186
Chrysen, Chrysogen 187
Reten, Succisteren, Picen 188
Benzerythren, Bitumen 190
Sauerstoffhaltige Producte. Weingeist 190
Säuren. Ketone. Phenol (Carbolsäure) 191
Kresole, Pyrokresole 198
Unterschied von Phenol 199
Xylenole (Xenole) 202
Naphtole, Anthrol, Phenanthrol 203
Rosolsäure 204
Brunolsäure 205
Cumaron 206
Methylcumarone 207
Schwefelhaltige Körper. Schwefelwasserstoff. Schwefelammonium. Schweflige Säure. Schwefelkohlenstoff 209
Thiophen. Thiotolen. Thioxene 210
Tri- und Tetramethylthiophene 215
Biophen. Dithienyl. Trithienyl 215
Thionaphten. Thiophten 216
Mercaptane. Freier Schwefel 216
Stickstoffhaltige Körper 217
A. Basische 217
Cespitin. Anilin 217
Pyridinreihe. Pyridin 219
Chinolinreihe 223
Chinolin. Chinaldin 225
Acridin, Methylacridin 226
Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Basen aus dem Steinkohlentheer 228

Seite
B. Nichtbasische. Pyrrol. Cyanverbindungen. Carbazol 2c. . . . 229
Freier Kohlenstoff 233
Theorie der Theerbildung 234

Viertes Capitel. Die Verwendungen des Steinkohlentheers ohne Destillation 244

Vergasung des Theers 244
Bunte's Ansicht über den Werth derselben 245
Dinsmore-Proceß 247
Kraemer's Kritik desselben 247
Bueb's Erfahrungen mit demselben 248
Beschaffenheit des Theers vom Dinsmore-Proceß 248
Verbrennung des Theers zu Heizzwecken 248
Einfachste Zuführung des Theers 250
Patente über Theerbrenner 252
Berichte von Redwood und Engler 254
Forsunka von Lenz 254
Sandgren's Brenner 257
Nobel's Verbrennungsvorrichtung 260
Locomotivheizung nach Holden 262
Seigle's Verfahren 264
Kastenrost nach Ferrari 267
Brennwerth des Steinkohlentheers 267
Resultate von Dexter 267
„ „ Lewes 268
„ „ Wright 269
„ „ Körting 269
Vorschläge von Kraemer 271
Bueb's Ansichten 271
Verbrennung von Theer als Kraftquelle 271
Theer als Conservirungsmittel für Holz, Eisen, Stein 2c. 272
Dachpappenfabrikation 274
Patente über Dachpappenfabrikation 281
Dachpappenanstriche 282
Rußfabrikation 284
Condensation des Rußes 288
Calcinirung des Rußes 292
Untersuchung des Rußes 293
Druckerschwärze 294
Theer als Antisepticum 2c. 294
Theer als Dichtungsmittel 2c. 295
Verarbeitung von Theer ohne Destillation 295

Fünftes Capitel. Die erste Destillation des Theers 296

Geschichtliches 296
Transport des Theers 298
Theerbehälter. Einfüllen in die Destillationsblasen 300
Destillation mit Dampf 302
Naphta der Dampfdestillation. Destillation über freiem Feuer . . . 304
Entwässerung des Theers 305
Kunath'scher Theerscheider 306
Foucault's Entwässerungsblase 307

Seite
Vorgängige Reinigung des Theers 308
Construction der Theerblasen 309
Blechstärke. Haltbarkeit 310
Form. Stehende Blasen 311
Liegende Blasen. Kofferkessel 313
Blasen mit Rührern 316
Specielle Beschreibung einer 25-Tonnen-Blase 317
Ausrüstung der Blase 321
Einmauerung von englischen Blasen 325
Condensationseinrichtungen 327
Vorlagen 331
Behandlung der Gase 334
Betrieb der Theerblasen. Verhütung des Uebersteigens 337
Fractionen. Vorlauf 338
Natur der fractionirten Destillation 343
Leichtöl 345
Carbolöl 347
Schweröl 349
Anthracenöl. Beendigung der Destillation 350
Destilliren von weichem Pech auf hartes. Beförderung der Destillation im letzten Stadium durch Wasserdampf 352
Beförderung der Destillation im letzten Stadium durch mechanisches Rühren 355
Beförderung der Destillation im letzten Stadium durch ein Vacuum 358
Moderne Vacuumdestillation 359
Ablassen des Pechs 361
Regnault's Vorrichtung. Bueb's und Köhler's Verfahren . . 367
Continuirliche Destillation des Theers 370
Apparat von Bohl 371
„ „ Lennard 372
„ „ Mason 374
„ „ Propfe 376
Continuirliches Verfahren von Hirzel 378
Aussichten der continuirlichen Destillation 381
Destillation von Theer zur Leuchtgasfabrikation. Andere Verfahren 382
Betriebsresultate 385
Probiren von Theer 394

Sechstes Capitel. Pech 400

Beschaffenheit. Hartes Pech. Weichmachen (Wiederbeleben) desselben 401
Anwendung von Pech als Reductionsmittel 403
Anwendung von Pech zu Briquettes 403
Firnisse aus Pech: präparirter Theer. Dachlack 410
Untersuchung derselben 412
Lunge's Theerprüfer 413
Asphalt, Asphaltpapier, Asphaltröhren, Holzcement 416
Destillation des Pechs 423
Pechkoks 429
Pech zur Gasfabrikation; zu Ruß 430
Untersuchung des Pechs 431

Siebentes Capitel. Das Anthracenöl 438

Bestandtheile. Krystallisiren 439
Pressen 440

Seite
Filterpressen. Hydraulische Pressen 441
Waschen mit Lösungsmitteln 443
Verwendung der Lösungsnaphta 445
Andere Verfahren zum Waschen 446
Waschen mit Kreosotöl 447
Specielle Reinigungsmethoden 449
Sublimiren des Anthracens 452
Verwerthung der Anthracenöle 454
Verhalten bei der Druckdestillation 455
Carbolineum 457
Statistisches 457
Eigenschaften und Analyse des Anthracens 458

Achtes Capitel. Das Schweröl 473

Aufbewahrung 473
Bestandtheile 474
Verwendungen. Rectification 476
Zersetzung durch hohe Hitzegrade 478
Zersetzung durch hohe Hitzegrade zu Leuchtgas 479
Verwendung als Schmiermittel 481
Verwendung zur Beleuchtung 482
Lucigen 485
Kreosotöl als antiseptisches Mittel; Creolin, Lysol 487
Holzimprägnirung. Anforderungen der Kreosotirungsanstalten . . . 490
Boulton's Ansichten 491
Tidy's Vorschriften 506
Abel's Vorschriften 507
Verwendung zum Blaudämpfen der Ziegel 509
Versendung des Schweröles 510

Neuntes Capitel. Carbolöl. (Carbolsäure, Naphtalin und Pyridinbasen.) 511

Allgemeines über Carbolöl 511
Redestillation des Carbolöles 512
Zusammensetzung des Leichtöles 513
Allgemeines über Carbolsäure und Kresole 514
Geschichtliches über die Darstellung derselben 514
Behandlung der Oele mit Lauge 516
Von der Lauge abgezogenes Oel (Rohnaphta). Reinigung der Carbolnatronlauge 520
Zersetzung der Lauge mit Schwefelsäure 523
" " " " Salzsäure 524
" " " " schwefliger Säure 524
" " " " Bisulfat 525
" " " " Kohlensäure 525
" " " " Bicarbonat 526
" " " " Schwefelwasserstoff 526
Rohe Carbolsäure 527
Darstellung reiner, krystallisirter Carbolsäure 527
Destillation des Rohphenols 528
Englische Fabrikationsmethoden 533
Krystallisiren des Phenols 536
Hydratisiren des Phenols 537
Darstellung chemisch reinen Phenols 538
Ursachen der Rothfärbung 541

Seite
Entfärbung roth gewordener Carbolsäure 544
Darstellung von reinen Kresolen 544
Zusammensetzung des Theerkresols 545
Eigenschaften des Theerkresols 545
Trennung der Kresole nach Riehm 546
Trennung der Kresole nach Lederer 547
„ „ „ „ Byk 547
Ausbringen an reinen Producten aus Rohcarbolsäure 548
Analyse der Carbolsäure 549
Untersuchung von roher Carbolsäure 550
Analyse der reinen Carbolsäure und Kresole 559
Anwendungen der Carbolsäure 565
Carbolsäurepräparate 567
Trikresol, Kresol Raschig 567
Oxychinaseptol, Diaphtherin, Kresochin 568
Solveol, Solutol, Sozal, Sozojodol, Saprol 569
Carbolsäure-Desinfectionspulver 570
Carboltafeln, Phenolith, Carbolseife 571
Untersuchung der Carbolsäurepräparate 572
Analyse der Carbolseifen 573
„ „ Creoline und Lysole 574
„ „ Desinfectionspulver 576
Naphtalin 577
Befreien desselben von Oel 578
Erste Destillation desselben 579
Waschen des Rohnaphtalins 581
Reindestillation des Naphtalins 582
Andere Verfahren der chemischen Reinigung 583
Umkrystallisiren des Naphtalins 584
Sublimation des Naphtalins 585
Untersuchung des Naphtalins 588
Verwendung des Naphtalins 590
Zum Carburiren von Leuchtgas 590
Albocarbon-Lampe 591
Sprengstoffe aus Naphtalin 592
Naphtalinseife 593
Naphtalin als Desinficiens ꝛc 593
„ in der Gerberei 593
Pyridinbasen, Gewinnung 594
„ Untersuchung 596
Schwere Naphta (Absorptionsöl) 596

Zehntes Capitel. Das Leichtöl. Der Vorlauf 598

Eigenschaften des Leichtöls 598
Rectification 599
Leichtölblasen 602
Vorlauf 603
Untersuchung desselben durch Fractioniren 604
Chemische Reinigung 607
Mechanismus der Schwefelsäurewäsche 608
Construction der Mischapparate 609
Apparat Jacobi 610
Apparate von Burt Boulton und Haywood 611
Erforderliche Säuremenge 612

Seite
Hirzel's Verfahren der Reinigung während der Destillation. Reinigungsverlust 613
Letzte Reinigung raffinirter Oele mit Schwefelsäureanhydrid, Patent der B. Anilin- und Sodafabrik 614
Anlage des Raffineriegebäudes 616
Andere Reinigungsmethoden 616
Verwerthung der Reinigungssäure 617
Auf Asphalt nach Jenny und Rave 618
Auf Bisulfat und Salzsäure nach de Groussilliers 620
Auf reine Schwefelsäure und Salpetersäure nach Schwarz und Bauschlicher 620
Auf Soda nach Veith und Schestopal 620
Auf freiem Schwefel nach Heinrici 620
Zur Holzconservirung nach von Wolniewicz 621
Auf Sulfate und schweflige Säure 621
Auf Farbstoffe nach Frasch 622
Regenerirung nach Wedge 622
Auf Pyridinbasen- und Ammoniumsulfat. Patent der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft 622
Untersuchung der Reinigungssäure 623
Gereinigte Naphta. Destillation 623

Elftes Capitel. Die Rectification mit Dampf (Endproducte) 625

Verschiedene Systeme von Dampfblasen 626
Arbeit mit denselben 630
Trennung der Destillate und Endproducte 632
Vollkommene Trennung durch Colonnenapparate 637
Coupier's Colonne 638
Savalle's Colonne 643
Heckmann's Colonne 646
Wirkungsweise der Colonnenapparate 648
Automatischer Probenehmer 648
Controle des Destillationsbetriebes 648
Reinbenzol, Reintoluol ꝛc. 649
Entfernung des Schwefelkohlenstoffs 649
Entfernung der Thiophene 651
Reinigung des Toluols 652
Trennung der Xylole 653
Handelssorte des Benzols und der Naphta 657
Gehalt derselben an reinen Kohlenwasserstoffen 659
Anforderungen an Handelsbenzole 661
Unterscheidung von Petroleum, Schieferöl ꝛc. 661
Nachweis von Fettkohlenwasserstoffen und Schwefelkohlenstoff 663
Nitrirungsprobe 664
Titration mit Brom 665
Prüfung durch fractionirte Destillation 665
Allen's (englische) Handelsmethode 668
Vorschläge zu einheitlichen Methoden 669
Bannow's Destillationsapparat 670
Mendelejew's Apparat 671
Untersuchungen von Lenders 671
Verfahren von Forel 673
Einfluß des Schwefelkohlenstoffs 673
Bestimmung desselben 675

Seite
Bestimmung des Verarbeitungswerthes für Anilinfabriken 677
Colonnenapparat von Claudon und Morin 680
Bestimmung der Xylole 681
Untersuchung von Rohnaphta auf Endproducte 684
Werthschätzung derselben 688
Aufbewahrung und Transport des Benzols 690
Anwendung des Benzols und der Naphta 691
Als Lösungsmittel 691
Zum Denaturiren von Spiritus 692
Zum Carburiren von Leuchtgas 694
Brennnaphta 696
Benzolspiritus nach Kraemer 698
Menge des in Kokereien und aus Gastheer erzeugten Benzols . . . 698
Preisschwankungen desselben seit 1891 699
Schluß. Schematische Darstellung der Theerdestillation 700

Anhang 701

Tabelle zur Vergleichung der specifischen Gewichte mit den Aräometern von Baumé, Cartier und Beck 701
Tabelle zur Reduction des specifischen Gewichtes leichter Flüssigkeiten auf die Normaltemperatur 15,5° C. . . . 702

Einleitung.

Erstes Capitel.

Die Steinkohle als Rohmaterial des Steinkohlentheers.

Gegenstand des vorliegenden Werkes ist die Verarbeitung des Steinkohlentheers, jenes pyrogenen Zersetzungsproductes der Steinkohle, welches in Gasanstalten und Kokereien als werthvolles Nebenproduct in großen Mengen gewonnen wird. Bevor wir auf unser eigentliches Thema näher eingehen, erscheint es daher geboten, der Steinkohle selbst, als dem Rohmateriale des Steinkohlentheers, einige Betrachtungen in Hinsicht auf ihre Bildung, ihre Eigenschaften und ihr Vorkommen zu widmen.

Wir wissen, daß bei der Entstehung der Steinkohlenlager das Wasser eine große Rolle gespielt hat; dies ist durch die Forschungen der Geologie und der Paläontologie unzweifelhaft festgestellt. Die Steinkohle selbst ist als das Zersetzungsproduct abgestorbener Pflanzen erkannt worden; wie weit diese letzteren ausschließlich aus Meerespflanzen (Tang) oder auch aus Landpflanzen (Sumpfgewächse, untergegangene Wälder) bestanden haben, ist noch nicht mit hinreichender Sicherheit festgestellt worden. Manche Kohlenbecken sind unzweifelhaft marinen Ursprungs, andere (die sogen. Binnenmulden) dagegen verdanken localen Depressionen ihre Entstehung. Erstere erstrecken sich meistens auf große Längen an vormaligen Seeküsten, wo die Bildungselemente nur wenig wechseln; ihre Entstehung mag vornehmlich auf Seepflanzen zurückzuführen sein, welche nach ihrem Absterben von Meeresströmungen weitergeführt und an bestimmten Stellen abgelagert wurden. Die letzteren dagegen (z. B. das Saarbrücker Becken) sind von weit geringerer Ausdehnung und Regelmäßigkeit, und diese mögen ihren Ursprung der anschwemmenden Wirkung der Flüsse oder Versumpfung des Bodens in Folge Hebung und Senkung verdanken. Wahrscheinlich ist, daß beide Gattungen zur Bildung der Steinkohle beigetragen haben und es mögen in diesem Umstande zum Theil die Unterschiede in den Eigenschaften verschiedener Steinkohlenvorkommen begründet sein.

Augenscheinlich häuften sich auf die verwesenden Pflanzenreste Schichten von Schlamm, welche später erhärteten und so die Muttersubstanz zur Bildung der Gesteinsformation (Kohlensandstein, Kohlenkalk, Kohlenschiefer) wurden, in denen die Steinkohle gelagert ist. Dies geht unzweifelhaft aus der ganzen

Situation der kohleführenden Formationen und aus den Einschlüssen von Pflanzenversteinerungen und Landthierresten hervor, welche diese Begleiter der Steinkohle in allen Fällen aufzuweisen haben. Die die Kohle selbst bildenden Pflanzenreste dagegen formten sich in ungeheuren Zeiträumen der nachfolgenden, geologischen Epochen unter dem Einfluß von Druck, Wärme und innerer chemischer Umlagerung und Umsetzung zu dem um, was wir heute Steinkohle nennen. Wie viele Pflanzengenerationen dazu gehört haben, um den enormen Reichthum unseres Planeten an Steinkohlen, die theilweise in einer Mächtigkeit bis zu 76 m [1]) stehen, hervorzubringen, läßt sich auch nicht annähernd taxiren; allerdings darf man dabei nicht außer Acht lassen, daß der hohe Kohlensäuregehalt der Luft im Verein mit dem tropischen Klima jener fernen geologischen Epoche eine ganz andere Vegetation als in unseren Tagen zur Folge haben mußte.

Es kann nicht in unserer Absicht liegen, die verschiedenen Theorien, die man über die Bildung der Steinkohle aufgestellt hat, auf ihre Wahrscheinlichkeit zu prüfen. Nur einer Anschauung, die man heute noch zuweilen in wissenschaftlichen Werken vertreten findet, und die augenscheinlich von einer falschen Voraussetzung ausgeht, möchten wir entgegentreten, weil sie geeignet ist, über die Natur der Steinkohle ganz falsche Begriffe zu erzeugen. Man hat sich die Bildung der Steinkohle aus holzfaserhaltigen Landpflanzen [2]) in der Weise gedacht, daß diese unter Abscheidung von freiem Kohlenstoff und Austritt von Wasser so erfolgt, daß die widerstandsfähigen Harze und Oele, welche zum Theil der Verwesung entgingen, unter dem Drucke der auf ihnen lastenden Gebirgsdecke die zurückgebliebenen Kohletheilchen zu einer steinharten Masse verkitteten.

Daß dem nicht so sein kann, geht schon daraus hervor, daß die Steinkohle, wie wir sehen werden, überhaupt keinen freien Kohlenstoff enthält, und andererseits haben die interessanten Untersuchungen von Hoppe-Seyler [3]) und Tappeiner [4]) gezeigt, daß die Zersetzung der Cellulose (Holzsubstanz) unter dem Einfluß eines Ferments, das man in allen Sümpfen, in allen Wäldern und Feldern findet, nicht im Sinne der obigen Annahme erfolgt, sondern daß sie schon bei 20° der Hauptsache nach in Kohlensäure und Sumpfgas bei untergeordnetem Auftreten von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Aldehyden zerfällt. Es ist aber wissenschaftlich durch nichts gerechtfertigt, anzunehmen, daß dieser Proceß in der Steinkohlenperiode anders verlaufen sei, als heute; wir dürfen im Gegentheil annehmen, daß er sich in viel gewaltigerem Maßstabe abgespielt hat, als er heute auf der Erdoberfläche vor sich geht.

Unterliegt es somit gar keiner Frage, daß die verschiedenen Bestandtheile jener kohlebildenden Urpflanzen, wie Cellulose, Oele, Harze, organische Säuren ꝛc. sich in sehr verschiedener Weise an der Zersetzung betheiligt haben, so ist das Auftreten von freiem Kohlenstoff dabei in nennenswerthen Mengen so gut wie

---

[1]) Quenstedt, Epochen der Natur 1877, S. 403. — [2]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers 1882, S. 21. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 122. — [4]) Ebendas. 16, 1734 u. 1740.

ausgeschlossen. Es ist anzunehmen, daß diese Anschauung wohl in erster Linie der schwarzen Farbe der Steinkohle ihre Entstehung verdankt und dann auch dem Umstande, daß bei ihrer Vergasung der Hauptsache nach ein kohleartiger Rückstand, der Koks, hinterbleibt, von welchem indessen nachgewiesen worden ist, daß er gleichfalls nicht als Kohlenstoff, sondern höchst wahrscheinlich als eine höchst complicirte Kohlenwasserstoffverbindung anzusprechen ist. Mit Recht macht Muck[1]) darauf aufmerksam, daß man dann ja auch in Stärkemehl, Zucker und ähnlichen Substanzen, die beim Erhitzen Kohle hinterlassen, die Präexistenz des freien Kohlenstoffs annehmen müßte.

Die Steinkohle ist bekanntlich eine nicht krystallinische, dichte, schieferige oder faserige Substanz von braunschwarzer bis pechschwarzer Farbe, welche häufig parallelepipedisch abgesondert ist und unter dem Mikroskop vegetabilische Textur zeigt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,2 bis 1,5 und ihre elementare Zusammensetzung schwankend von 80 bis 95 Proc. Kohlenstoff, 2,5 bis 5 Proc. Wasserstoff, 2,5 bis 13 Proc. Sauerstoff und bis 0,8 Proc. Stickstoff. Eine Classification der Steinkohle für technische Zwecke auf Grund ihrer procentualen Zusammensetzung läßt sich erfahrungsgemäß nicht geben. Weit bessere Anhaltspunkte bietet das Verhalten gegen höhere Temperatur, und auch hier findet man Schwankungen je nach der Provenienz der einzelnen Kohlensorten. Ausführliches hierüber findet man in Muck, „Steinkohlenchemie", Leipzig 1891, auf die hiermit verwiesen werden soll. Für unsere Zwecke genügt die Classification Gruner's[2]), welche nachstehende Tabelle kurz zusammenfaßt:

Classen	Zusammensetzung			Verh. bei der Destillation		
	C	H	O	Gas	Ammoniakwasser	Theer
1. Sandkohlen . . .	75—80	5,5—4,5	19,5—15	20—30	12—5	18—15
2. Gaskohlen	80—85	5,8—5,0	14,2—10	20—17	5—3	15—12
3. Schmiedekohlen . .	84—89	5,0—5,5	11,5— 5,5	16—15	3—1	13—10
4. Verkokungskohlen .	88—91	6,5—5,5	6,5— 5,5	15—12	1—1	10— 5
5. Anthracite (magere Kohlen)	90—93	5,5—3,0	5,5— 3	12—8	1—0	5— 2

Für die Zwecke der Leuchtgas- und Theererzeugung, die uns hier ausschließlich interessiren, kommen nach dieser Classification hauptsächlich die Sorten 1, 2 und 4 in Betracht: Sandkohlen und Gaskohlen liefern, erstere in quantitativer, letztere in qualitativer Hinsicht, das beste Material zur Gasbereitung, während sich die kurzflammige Backkohle Nr. 4 hauptsächlich, besonders nach stattgehabter Aufbereitung (Waschen und Schlämmen), zur Verarbeitung auf Koks eignet. Diese Kohlensorten bilden also das eigentliche Ausgangsmaterial für den Steinkohlentheer.

[1]) Steinkohlenchemie, Leipzig 1891, S. 1. — [2]) Dingl. Polyt. Journ. 213, 244.

Man hat allerdings die Steinkohle lange Zeit als der Hauptsache nach aus freiem Kohlenstoff bestehend angesehen. Erst die Arbeiten von Guignet[1]), Fremy[2]), Baltzer (s. u.) und in neuester Zeit Friswell[3]) haben jeden Zweifel darüber, daß dem nicht so ist, sondern daß die Steinkohle überhaupt keinen freien Kohlenstoff enthält, vollkommen beseitigt. Namentlich der letztere hat gezeigt, daß der schwarze Rückstand, welcher bei sechsstündiger Einwirkung von kochender, circa 49 procentiger Salpetersäure auf gepulverte Steinkohle hinterbleibt, und der anscheinend aus unveränderter Kohle besteht, mit dieser nichts mehr gemein hat. Er ist in verdünnter Natronlauge im Gegensatze zu jener fast vollkommen löslich (1 g Kohle hinterließ nur Spuren von Rückstand) und aus dieser Lösung fällen Säuren braune, in viel Wasser lösliche Flocken, die sich nach dem Trocknen wie eine Nitroverbindung verhalten. Bei der Destillation dieser Substanz mit Zinkstaub entsteht unter Entweichen von Wasserstoff und Cyan ein ammoniakalisches Destillat, welches auch Spuren von Pyridin und ähnlichen Basen zu enthalten scheint.

Man wird der Wahrscheinlichkeit wohl sehr nahe kommen, wenn man annimmt, daß die Steinkohle keineswegs als einfache chemische Verbindung aufzufassen ist, sondern daß sie ein Gemenge verschiedener und wahrscheinlich sehr mannigfaltiger und hochmolecularer Kohlenwasserstoffverbindungen darstellt. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend hat Baltzer[4]) eine Hypothese über die Constitution der Steinkohle aufgestellt, die sich in folgenden Sätzen zusammenfassen läßt:

1. Die Kohlen sind Gemenge complicirter Kohlenstoffverbindungen.
2. Letztere bilden eine genetische, und vielleicht eine homologe Reihe.
3. Das Kohlenstoffgerüst dieser Verbindungen ist ein complicirtes. Die einzige Analogie dafür bildet die aromatische Reihe der organischen Verbindungen.

Bei der elementaren Zusammensetzung der Steinkohle und ihrem hohen Kohlenstoffgehalte liegt es allerdings nahe, die Ursache ihrer Bildung und Constitution in der Zugehörigkeit ihrer Hauptbestandtheile zur aromatischen Reihe zu suchen und diese Annahme erscheint um so gerechtfertigter, als bei der trockenen Destillation der Steinkohle die ganze Benzolreihe wirklich entsteht, was aber natürlich nicht die Präexistenz einzelner Glieder derselben beweist. Immerhin ist es in dieser Hinsicht nicht uninteressant zu erfahren, daß es Watson Smith und Chorley[5]) gelungen ist, durch Extraction von japanischer Steinkohle mit Benzol nicht unbeträchtliche Mengen eines Bitumens zu erhalten, welches aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Glieder der Pyridin- und Chinolinreihe, wenn auch in geringer Menge, enthielt. Bemerkenswerth sind auch die Resultate, welche Guignet[6]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Steinkohle erzielte. Es entstanden reichliche Mengen von Trinitroresorcin neben Oxalsäure. Bei der Natronschmelze bildeten

---

[1]) Compt. rend. 88, 590. — [2]) Ebendas. 88, 1048. — [3]) Chem.-Ztg. 1892, S. 204. — [4]) Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Ges. 1873. Muck, Steinkohlenchemie. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 220. — [6]) Compt. rend. 88, 590.

sich neben humusartigen Substanzen Ammoniak und Anilin. Bekannt ist auch das Vorkommen von Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, in der Form ihres Aluminiumsalzes als Honigstein in der Steinkohle des Quadersandsteines und der carbonischen Formation im Gouvernement Tula, ebenso das des Fichtelits in manchen Torf- und Braunkohlenlagern, für den die Untersuchungen von Bamberger und Straßer[1]) es wahrscheinlich machen, daß er als Retenperhydrür anzusprechen ist. Kraus[2]) hat auch für den Scheererit des Braunkohlenlagers von Uznach (Schweiz) die Zusammensetzung des Retens gefunden.

Aber diese vereinzelten Funde sind doch der wirklichen Menge der Steinkohle gegenüber zu unbedeutend, um einen allgemeinen Schluß auf die chemische Natur derselben berechtigt erscheinen zu lassen und Guignet selbst führt das Auftreten von Trinitroresorcin bei der Behandlung von Steinkohle mit Salpetersäure auf den Gehalt an harzartigen Verbindungen zurück. Es muß deshalb auch vorläufig noch als müßig erscheinen, wenn man versucht hat, für Steinkohlen verschiedener Zusammensetzung besondere Structurformeln aufzustellen, für welche der Phantasie ein nur zu großer Spielraum gelassen ist.

Die harzartigen (löslichen) Bestandtheile der Steinkohlen sind noch mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne daß dabei Nennenswerthes zu Tage gefördert worden wäre. Muck[3]) führt eine Reihe von in der Steinkohle beobachteten, sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen an, deren Zusammensetzung und Eigenschaften zuweilen ziemlich verschieden angegeben werden und die daher nicht den Anspruch auf scharf definirbare, chemische Individuen machen können. Nach demselben hat Dondorf in westfälischer Kohle eine in dünnen Blättchen vorkommende, schwärzliche, rothbraun schillernde Substanz beobachtet, von überaus sparsamem, wenn auch weit verbreitetem Vorkommen, die auch in einer Menge von etwa 0,3 Proc. aus der Kohle selbst durch Schwefelkohlenstoff oder Aether extrahirt werden kann. Die Substanz zeigt die Zusammensetzung C = 87,22 Proc., H = 9,20 Proc., O = 2,29 Proc., S = 1,29 Proc. Die ätherische Lösung fluorescirt stark blau und die Substanz verbrennt mit leuchtender, rußender Flamme unter Verbreitung eines weihrauchartigen Geruches. Dieser Körper beansprucht um deswillen ein größeres Interesse, weil er zeigt, daß der Schwefel nicht allein als mineralische Verunreinigung, sondern auch in organisch gebundener Form in der Steinkohle vorkommt. Reinsch[4]) scheint durch Extraction von Steinkohle mit Alkohol einen ähnlichen Körper gewonnen zu haben, den er übrigens nicht näher charakterisirt. Später hat dann noch Siepmann[5]) westfälische Gaskohle der Behandlung mit Aether, Alkohol und Chloroform unterzogen und mehrere harzartige Körper daraus gewonnen, deren elementare Zusammensetzung er festgestellt hat.

Nicht unerwähnt sollen schließlich auch die gasförmigen Begleiter der Steinkohle bleiben, die, in den Spalten eingeschlossen, oft unter hohem Drucke

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1889, S. 3361. Vergl. auch L. Spiegel, ibid. 1889, S. 3369. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 28, 345. — [3]) Loc. cit. p. 45. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 1880. — [5]) Chem.-Ztg. 1891, Rep. S. 86.

als sogenannte „Bläser“ entweichen und im Bergbau eine sehr gefürchtete Erscheinung sind. Diese Gase sind von einer Reihe von Forschern [1]) auf ihre Zusammensetzung untersucht und als Gemenge von Aethan, Methan, Aethylen, Butylen und anderen Gliedern der Reihe C_nH_{2n}, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff erkannt worden. Daß dieselben noch aus einer früheren Periode der Zersetzung herrühren, ist wenig wahrscheinlich; viel eher ist man geneigt zu der Annahme, daß die Steinkohlen auch heute noch in dem Proceß einer weiteren, langsamen Verkohlung begriffen, und jene Gase die Producte dieser fortschreitenden Verkohlung sind. Der Gehalt dieser Gase an Sauerstoff und Stickstoff dürfte lediglich auf Verunreinigung mit Luft zurückzuführen sein.

Das bemerkenswertheste Vorkommen der Steinkohle findet sich bekanntlich in der Steinkohlenformation aller Länder, zuweilen tritt sie aber auch in anderen Formationen auf, wie z. B. im Rothliegenden (Saar), im Lias (Banat) und im Wealden. Die Naturerscheinungen, denen die Steinkohle ihre Entstehung verdankt, reichen somit zurück bis in die Epoche der ältesten Sedimentärformation, der paläozoischen Gruppe; wenn man einer Berechnung Graßmann's [2]) Glauben schenken darf, liegt diese Periode ungefähr 2 260 000 Jahre hinter unserer Zeitrechnung zurück.

Wir dürfen die Hauptlagerstätten der Steinkohle in den einzelnen Ländern als bekannt voraussetzen; von größerem Interesse für uns dürften die Zahlen für die Förderung der hauptsächlichsten Productionsländer der Erde sein. Dieselbe betrug in Kilo-Tons zu 1 Million Kilogramm [3]):

Jahr	Großbritannien	Vereinigte Staaten	Deutschland [4])	Frankreich	Belgien
1892 . . .	184 697	145 200	71 362	25 697	19 583
1893 . . .	166 955	146 070	73 909	25 173	19 411
1894 . . .	191 290	154 897	76 741	26 964	20 535
1895 . . .	192 687	174 550	79 164	27 801	20 448
1896 . . .	198 478	175 363	85 640	28 870	21 252
1897 . . .	205 353	179 819	91 008	30 278	21 535

Die Gesammtproduction der übrigen kohleerzeugenden Länder dürfte etwa der französischen Jahresförderung gleichkommen, so daß die gegenwärtige Weltproduction an Steinkohle ungefähr 560 000 000 t à 1000 kg betragen wird. Noch im Jahre 1882 wurde dieselbe (theilweise nach Neumann-Spallart) von Schultz [5]) auf ca. 319 064 592 t geschätzt.

Eine anerkannt zuverlässige Quelle, Rothwell's Mineral Industries (6, 165), giebt folgende Zusammenstellung über die Kohlenproduction der Welt für 1896, umgerechnet auf metrische Kilotonnen:

---

[1]) Bischof, cit. nach Muck, S. 58. Bunsen, Pogg. Ann. 83, 197. Keller, Ann. Chem. Pharm. 92, 74. E. von Meyer, Journ. f. prakt. Chem. 114, (N. F.) 6, 389. Thomas, Journ. Soc. Chem. Ind. 1876, p. 144. Schondorff, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenw. 1876, S. 119. — [2]) Cit. nach Schultz, loc. cit., S. 22. — [3]) Deutsche Industr.-Zeitg. 1898, Nr. 14. — [4]) Ohne Braunkohle. — [5]) Schultz, loc. cit., S. 23.

	Steinkohle	Braunkohle
Afrika	250	—
Australien	5 429	—
Oesterreich-Ungarn	9 899	18 883
Belgien	21 252	—
Canada	3 119	—
Frankreich	18 750	439
Deutschland	85 640	29 798
Griechenland	—	20
Indien	3 910	—
Italien	276	—
*Japan	3700	—
Portugal	—	8
*Rußland	7 750	—
Spanien	1 853	55
Schweden	226	—
Großbritannien	198 487	—
Vereinigte Staaten	170 243	—
*Andere Länder	2 000	—
Insgesammt	532 784	49 203

Angesichts dieser enormen Steigerung der Production, die innig mit der rapiden Entwickelung der Industrie verknüpft ist, hat man schon vielfach die Frage aufgeworfen, wie lange der Vorrath an Steinkohle wohl noch ausreichen wird und für einzelne Länder ist diese Frage nicht ohne schwerwiegende Bedeutung. Schon seit mehreren Jahrzehnten wurde diese Frage in England ventilirt. Reynolds[1]) theilte 1892 mit, daß der Gesammtvorrath Großbritanniens bis zu einer Tiefe von 4000 Fuß nicht mehr als 146 763 Mill. Tonnen betrage, welcher bei der fortwährend sich steigernden Entwickelung der Industrie dieses Landes höchstens noch für 228 Jahre ausreichen dürfte. Hill, eine der ersten Autoritäten auf diesem Gebiete, rechnete damals sogar nur 170 Jahre als Grenzzahl. Nach einer neuerlichen Berechnung des letzteren Autors[2]) dürfte Großbritannien im Jahre 1900 bis zu einer Tiefe von 4000 Fuß unter der Erdoberfläche nur noch über 81 683 Mill. Tonnen Steinkohle verfügen.

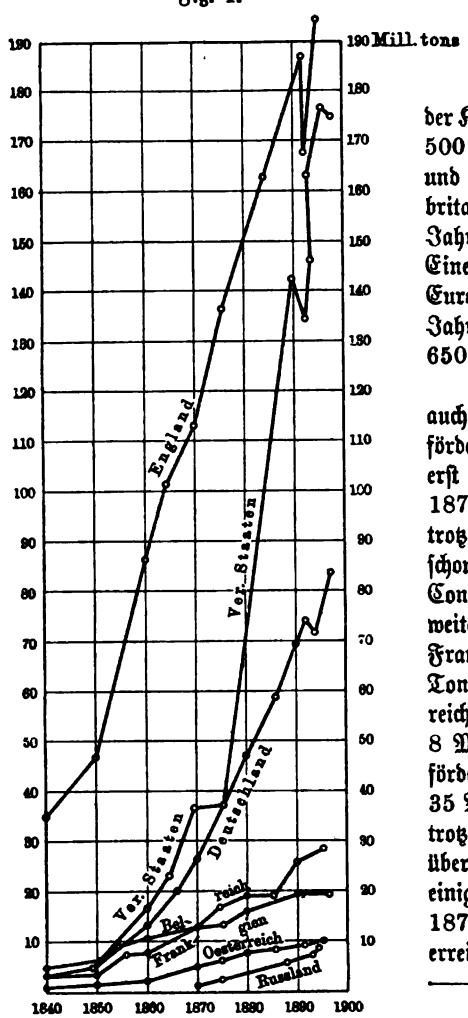
Nasse[3]) berechnet unter der Annahme, daß 1 t Braunkohle = 0,6 t Steinkohle zu setzen ist (was übrigens nur für Deutschland und Oesterreich in Betracht kommt), die Kohlenvorräthe wie folgt:

---

[1]) Chem.-Zeitg. 1892, S. 1105. — [2]) Anz. f. Ind. u. Techn. Frankfurt a. M., 1898, S. 631. — [3]) Die Kohlenvorräthe der europ. Staaten, insb. Deutschlands und deren Erschöpfung. Berlin 1893.

	Kohlenvorrath Milliarden Tonnen	Jahresförderung 1889—1891 Millionen Tonnen
Großbritannien	198	184,2
Deutschland	112	81,8
Frankreich	18	25,3
Oesterreich-Ungarn . . .	17 (?)	20,5
Belgien	15	20,0
	360	331,8
Nordamerika	684	—

Fig. 1.



Nach rationellen Annahmen über die wahrscheinliche Steigerung der Förderung kann man annehmen, daß die Erschöpfung der Kohlenvorräthe sich nach spätestens 500 Jahren in Frankreich, Oesterreich und Belgien, erst später in Großbritannien und erst in 800 bis 1000 Jahren in Deutschland fühlbar macht. Eine völlige Erschöpfung wird für Europa zusammengenommen in 670 Jahren, für Nordamerika etwa in 650 Jahren zu erwarten sein.

Aehnliche Betrachtungen stellt auch F. Fischer[1]) an. Nach ihm förderte Deutschland im Jahre 1850 erst 5 Mill. Tonnen Steinkohlen, 1870 schon rund 70 Mill. und 1895 trotz des Rückganges in 1891/92 schon 82 Mill. Tonnen. Auf dem Continent nimmt somit Deutschland weitaus den ersten Platz ein, während Frankreich nur etwa 28 Millionen Tonnen, Belgien 19 Mill., Oesterreich 10 Mill. und Rußland kaum 8 Mill. Tonnen fördern. England förderte im Jahre 1840 bereits 35 Mill. Tonnen Steinkohlen, 1895 trotz des Rückganges in 1891/92 über 190 Mill. Tonnen; die Vereinigten Staaten standen im Jahre 1875 mit Deutschland gleich, jetzt erreicht die Förderung 175 Mill.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 480.

Tonnen Steinkohlen. (Vergl. die beigefügte graphische Darstellung Fig. 1.) Bei diesen gewaltigen Förderungen dürften nach seiner Ansicht die Kohlenvorräthe in den Culturstaaten in 200 bis 800 Jahren erschöpft sein. Indessen können uns diese Verhältnisse nicht schrecken, wenn wir bedenken, welche ungeheuren Schätze an Steinkohle noch in Asien, Afrika und Australien unerschlossen, oder kaum in Angriff genommen, ruhen.

Von Bedeutung für den Inhalt des vorliegenden Werkes sind auch die Zahlen, mit welchen die Theerproduction an dem Verbrauch der jährlichen Kohlenförderung participirt. J. L. Bell giebt darüber die nachfolgende, nach englischen Verhältnissen zusammengestellte Aufstellung, die allerdings heute schon etwas veraltet ist:

für Eisen- und Stahlproduction . . .	30	Proc.
„ Haushaltungszwecke	17	„
„ Dampfmotoren	12	„
„ Export.	10	„
„ Bergwesen	7	„
„ Gas- und Theerproduction . . .	6	„
„ Glas- und Thonindustrie	4	„
„ Schifffahrt und Eisenbahnen . . .	5	„
„ Metallgewinnung, Brauerei ꝛc. . .	9	„
	100	Proc.

Diese Zahlen, die nach neuerlichen Berechnungen, wenigstens soweit sie die zur Theerproduction in Betracht kommenden Industrien, Eisen- und Stahlproduction (Koksöfen, Hochöfen) und Leuchtgasproduction betreffen, für englische Verhältnisse noch heute zutreffend sind, erleiden in den verschiedenen Ländern eine gewisse Verschiebung, die aus dem jeweiligen Stande der erwähnten Industrien resultirt. Immerhin sind dieselben aber geeignet, uns einen ungefähren Begriff über die mögliche Weltproduction an Steinkohlentheer zu geben. Dieselbe würde sich wie folgt stellen:

Herkunft des Theers	Verarbeitete Kohle Tonnen	Mögliche Ausbeute an Theer Proc.	Mögliche Theerproduction Tonnen
Eisen- u. Stahlprod.	168 000 000	2,5	4 200 000
Leuchtgasindustrie .	33 600 000	5,0	1 680 000
	201 600 000		5 880 000

Selbstverständlich kann ein großer Theil der in der Eisen- und Stahlindustrie verwendeten Steinkohlen unter keinen Umständen in solcher Art verwendet werden, daß man dabei an die Gewinnung von Theer als Nebenproduct denken könnte.

Die trockene Destillation der Steinkohle.

Der Proceß der trockenen Destillation, das heißt, der Erhitzung organischer Körper bei Luftabschluß bis zu ihrer Zersetzung, wird in der Industrie zu

mehrfachen Zwecken vorgenommen. Das Hauptproduct, auf welches man hinarbeitet, kann entweder der feste Rückstand der Destillation sein, oder die sich entwickelnden permanenten Gase, oder aber das condensirbare Destillat. Das letztere theilt sich fast immer in zwei Schichten, indem das in der ursprünglichen Substanz vorhandene oder bei der trockenen Destillation aus ihr gebildete Wasser einen Theil des Destillates auflöst, während die in Wasser unlöslichen, condensirten Producte sich hiervon in Form eines mehr oder weniger dicken, meist dunkel gefärbten Oels abtrennen, das in bestimmten Fällen leichter, in anderen schwerer als das wässerige Destillat ist, und im Allgemeinen als Theer (goudron, tar) bezeichnet wird.

Die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien macht sich qualitativ weit mehr in den condensirten Producten geltend, als in dem festen Rückstande oder den permanenten Gasen. Der feste Rückstand ist chemisch im Wesentlichen stets Kohlenstoff, wenngleich er auch noch geringe Mengen Wasserstoff enthält. Die Verschiedenheit zwischen Holzkohle, Steinkohlenkoks, Knochenkohle u. s. f. würde hiernach hauptsächlich darauf beruhen, daß mit dem als Rest der organischen Substanz übrig gebliebenen Kohlenstoff, je nach der Art des Minerals, verschiedene Arten und Gewichtsmengen von Mineralsubstanzen innig gemengt sind. Daneben spielt natürlich auch der Umstand eine Rolle, daß die trockene Destillation in der Technik bei sehr verschiedenen Temperaturen vollzogen, und dadurch auch die physikalische Natur der zurückbleibenden Kohle modificirt wird; vermuthlich ist dies mindestens ebenso wichtig, als die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien. Uebrigens ist es sehr möglich, daß die Molecüle des Kohlenstoffs in der Holzkohle, den Koks u. s. w. nicht aus derselben Anzahl von Atomen bestehen. Endlich ist es sicher, daß in diesen Körpern neben dem freien Kohlenstoff auch noch Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, Sauerstoff und selbst Stickstoff vorkommen, deren Isolirung oder selbst Erkennung bis jetzt noch nicht geglückt ist. Immerhin muß man sagen, daß der verbrennliche Theil aller kohligen Rückstände, soweit es die chemischen Hülfsmittel bis jetzt zu unterscheiden vermögen, keine großen Verschiedenheiten darbietet.

Aehnlich verhält es sich mit den permanenten und nicht im Condensationswasser aufgelöst bleibenden Gasen, welche bei der trockenen Destillation entstehen. Man findet von den wichtigeren stets vor: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff, die ersten Glieder der Methan- (Paraffin-) Reihe und der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Acetylen). Doch fehlt schon der Schwefelwasserstoff beim Holz, während er bei der Steinkohle und den thierischen Materialien regelmäßig auftritt. Die Gewinnung dieser permanenten Gase für Beleuchtungszwecke ist der Gegenstand einer zwar verhältnißmäßig noch sehr jungen, aber doch schon enorm umfangreichen und wichtigen Industrie, in welcher jetzt mehr als je alle übrigen Ausgangsmaterialien gegenüber den Steinkohlen (Gaskohlen) nur von verschwindend geringer Bedeutung sind.

Sehr groß sind schon die Verschiedenheiten in den wässerigen Destillaten je nach der Natur des Rohmateriales. Beim Holze, dessen Stickstoffgehalt sehr gering ist, sind diese Producte saurer Natur, indem in ihnen Essigsäure vorwiegt, neben welcher Methylalkohol (Holzgeist) und Aceton die größte Rolle

spielen. Die fossilen Veränderungsproducte der Pflanzenwelt verhalten sich in dieser Beziehung dem Holze noch ähnlich, wenn sie aus jüngeren Formationen oder aus der Jetztzeit stammen, wie Torf und Braunkohle. Man giebt sogar öfters die saure Reaction des Destillates als Unterscheidungszeichen für die Braunkohle gegenüber der Steinkohle an. Sämmtlicher Methylalkohol und weitaus die meiste Essigsäure des Handels werden auf diesem Wege gewonnen. Die Steinkohlen ihrerseits, welche stets einen gewissen Gehalt an Stickstoff haben, liefern unter allen Umständen ein wässeriges Destillat, dessen Reaction durch Ammoniak und in minderem Grade durch flüchtige organische Basen stark alkalisch ist. Weitaus der größte Theil alles Ammoniaks und seiner Salze, welche industriell erzeugt werden, stammt aus dieser Quelle, nämlich dem Ammoniakwasser der Gasfabriken, welches freilich nicht allein durch bloße Condensation vermittelst Abkühlung, sondern daneben auch noch durch directes Auswaschen der Ammoniaksalze aus dem Gase im Scrubber erhalten wird.

Eine ähnliche Verschiedenheit zeigt sich in den öligen Destillaten, den Theeren. Im Allgemeinen können wir sagen, daß der Theer aus Torf, Braunkohlen und bituminösen Schiefern hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der „fetten" („aliphatischen") Serie, der Holztheer aus Phenolen und Derivaten derselben, der Steinkohlentheer aus „aromatischen" Kohlenwasserstoffen besteht. Neben diesen Hauptbestandtheilen kommt aber stets eine große Menge von anderen Körpern vor, und die Verhältnisse werden noch viel complicirter dadurch, daß die einzelnen Körper durch die Wirkung der Hitze theils in andere Körper derselben Serie, theils in Verbindungen aus ganz anderen Serien übergehen, und in Folge davon der Theer aus demselben Materiale sehr verschieden ausfällt, je nach der Temperatur, bei welcher die trockene Destillation stattgefunden hat, ja sogar nach der Gestalt des Destillationsgefäßes, welches den entwickelten Dämpfen mehr oder weniger lange Zeit zur Berührung der heißen Gefäßwände gestattet. Daher stellen die Theere äußerst complexe Gemenge dar, deren Entwirrung selbst im besten Falle (beim Steinkohlentheer) noch lange nicht vollständig, und in den übrigen Fällen noch viel weniger gelungen ist, in Folge der außerordentlich großen Schwierigkeiten, welche mit diesem Studium verknüpft sind. Säuren (Phenole) und Basen kann man wenigstens durch Gruppen-Reactionen herausnehmen; aber die große Masse der indifferenten Kohlenwasserstoffe läßt sich nur durch fractionirte Destillation, in wenigen Fällen durch Krystallisation oder durch die Bildung von Sulfosäuren u. s. w. von einander trennen, von welchen Operationen vor Allem die erste oft, namentlich bei hohen Siedepunkten, zur Trennung der einzelnen Körper durchaus unzulänglich ist, um so mehr, als bei der Temperatur des Siedepunktes häufig schon Zersetzungen eintreten.

Der Braunkohlentheer, sowie auch der Theer aus Torf und aus bituminösen Schiefern (früher auch der aus dem Boghead-Mineral von Torbane-Hill in Schottland) wird um seiner selbst willen als Hauptproduct erzeugt, und bildet die Basis der westeuropäischen Mineralöl- und Paraffinindustrie, welche selbst gegenüber der übermächtigen Concurrenz des amerikanischen und russischen Petroleums, des Ozokerites und anderer in der Natur schon fertig gebildeter Producte ihre Lebensfähigkeit behauptet hat. Die übrigen Producte der trockenen

Destillation solcher jüngeren Fossilien haben entweder sehr geringen oder gar keinen Werth, ausgenommen bei einigen sehr dichten, steinkohlenähnlichen Braunkohlen, welche z. B. gute Koks und gutes Leuchtgas, dafür aber gerade keine Beleuchtungsöle liefern. Dagegen wird der Steinkohlentheer bis jetzt nirgends absichtlich als Hauptproduct dargestellt, welchem die übrigen Producte untergeordnet wären; er ist vielmehr ein zufälliges, aber der Natur der Sache nach unvermeidliches Nebenproduct der Leuchtgasbereitung (von der Gewinnung von Theer bei der Koksfabrikation wird später zu sprechen sein) aus Steinkohlen, ganz genau wie die Ammoniakwasser. Es ist eben durchaus nothwendig, diese beiden Körper zu condensiren, um das Leuchtgas zu reinigen; aber während die bei dem Processe rückständig bleibenden Koks stets ein Nebenproduct von erheblichem Werthe waren, welches auf den Gestehungspreis des Leuchtgases wesentlichen Einfluß übte, sah man viele Jahre lang den Theer und das Ammoniakwasser als sehr lästige Abfälle an, welche nicht nur nichts einbrachten, sondern deren Beseitigung sogar oft mit erheblichen Unannehmlichkeiten und Kosten verbunden war. Nachdem jedoch seit einem Vierteljahrhundert der Steinkohlentheer und das Ammoniakwasser die Ausgangspunkte einer Anzahl von chemischen Industrien der enormsten Bedeutung geworden sind, sind sie zu Factoren geworden, welche die Rentabilität der Gasfabriken sehr entschieden beeinflussen, und man kann die Betrachtung nicht abweisen, daß Umstände eintreten könnten, unter welchen jene beiden Producte das Hauptziel der trockenen Destillation der Kohlen wären, und das Leuchtgas nur als Nebenproduct erschiene. Historisch interessant ist es, daß das erste überhaupt in England ertheilte Patent, welches eine trockene Destillation von Kohlen beschlägt, dasjenige von John Joachim Becher und Henry Serle, datirt vom 19. August 1681, gar nicht von der Bereitung von Leuchtgas, sondern nur von derjenigen von „Pech und Theer aus Steinkohle“ handelt: „A new way of makeing pitch, and tarre out of pit coale, never before found out or used by any other.“

Wir werden später sehen, daß in den letzten Jahren die Erzeugung von Theer und Ammoniak als Hauptproducten der trockenen Destillation zum Gegenstande von vielen Versuchen gemacht worden ist.

Das Verhältniß, in welchem der Theer als Nebenproduct der Gasfabrikation zu den Einnahmen der Gasfabriken beigetragen hat, ist sehr erheblichen Schwankungen unterworfen gewesen. Wir haben bereits erwähnt, daß derselbe nach der Einführung der Gasbeleuchtung viele Jahre ein lästiges Nebenproduct gewesen ist, dessen Beseitigung für die Gasfabriken mit nicht unbeträchtlichen Kosten verbunden war. Die Belästigung ging sogar soweit, daß sie an vielen Orten die Einführung dieser segensreichen Erfindung in Frage stellte und jedenfalls deren Ausbreitung in den ersten Jahrzehnten ihres Bestehens, wie oben erwähnt, sehr hinderlich war. In der ersten Zeit der Leuchtgasfabrikation war man einfach gezwungen, den Theer weglaufen zu lassen, aber dies ging nur so lange, als die Verunreinigung der Wasserläufe und die Belästigung der Anwohner nicht zu große Dimensionen annahm. Geringere Mengen konnten schon damals zur Rußfabrikation, die sich sofort dieses Materials an Stelle des theuren Harzes bemächtigte, abgestoßen werden und

wurden von den Gasfabriken, die froh waren, das lästige Nebenproduct los zu werden, kostenlos verabfolgt. Die ersten zuverlässigen Angaben über den Preis des Gastheers finden sich in Dumas, Handbuch der angewandten Chemie, übersetzt von Engelhart und Alex, Nürnberg 1830, Bd. I, S. 762, woraus man erfährt, daß damals die Usine royale in Paris für den Theer aus 2 295 000 kg Steinkohle insgesammt 1200 Frcs. eingenommen hat. Eine durchschnittliche Ausbeute von 5 bis 6 Proc. angenommen, würde dieser Erlös einen Preis von circa 1 Frcs. pro 100 kg bedeuten.

Schon vor diese Zeit fielen, wie wir im fünften Capitel sehen werden, die ersten Versuche zur Verwerthung des Steinkohlentheers durch Destillation, die von England ihren Ausgang nahmen. Dort hatte man bereits gelernt, die billigere Essenz des Steinkohlentheers, u. a. statt Terpentinöls, in der Herstellung wasserdichter Stoffe zu verwenden. Dazu kam noch die Erfindung Brönner's, diese Essenz als Fleckwasser zu benutzen, welche gleichfalls einen wesentlichen Einfluß auf die Verwerthung des Steinkohlentheers bedeutet. Ungefähr um dieselbe Zeit hielt auch die Erzeugung von Dachpappe von Schweden aus ihren Einzug in die Industrie, die, ursprünglich sich des schwedischen Schiffstheers zur Imprägnirung der Rohpappe bedienend, bald erfolgreich den billigen Steinkohlentheer als Surrogat aufnahm und in kurzer Zeit es zu hoher Blüthe brachte.

In England verursachte die Einführung des Schweröls zur Holzconservirung (Bethell 1838) einen nicht unbedeutenden Verbrauch an Theer.

War somit durch diese vielversprechenden Anfänge dem seither lästigen Nebenproduct schon eine Marktlage geschaffen, so konnte doch der Consum an Steinkohlentheer nur local dessen Production absorbiren; zudem nahm die Erzeugung und der Verbrauch von Leuchtgas und somit auch die Production von Steinkohlentheer fortgesetzt zu, ohne daß die Entwickelung der genannten Industrien mit dieser Mehrerzeugung gleichen Schritt halten konnte. So lagen die Dinge, als am Ende der fünfziger Jahre, zuerst in bescheidenen Anfängen, die Industrie der Theerfarbstoffe ins Leben trat, und in ihrer, bis dahin in der ganzen chemischen Technik unerhörten, rapiden Entwickelung ungeheure Mengen von Rohstoffen aus Steinkohlentheer, besonders Benzol und Anthracen, verschlang. Jetzt war es Zeit, daß auch die Industrie der Theerverwerthung ein beschleunigteres Tempo annahm, um die Menge der Rohstoffe zu beschaffen, die jene beanspruchte. In dieser Zeit entstanden die großen Anlagen zur Verarbeitung des Steinkohlentheers, welche die Theerindustrie zum Range einer Großindustrie erhoben haben, zuerst in England und in kurzer Folge auch auf dem Continent. Ersteres hatte, dank seiner bereits auf der Stufe höchster Blüthe befindlichen Leuchtgasindustrie, einen gewaltigen Vorsprung vor den übrigen Industriestaaten und von da aus datirt auch die Beherrschung des Weltmarktes in Theerproducten, die sich England bis in die neueste Zeit zu erhalten verstanden hat.

Jetzt war das so lange Zeit lästige, vielgeschmähte und von der Industrie so stiefmütterlich behandelte Nebenproduct der Leuchtgasfabrikation mit einem Male zu einem der begehrtesten Handelsartikel geworden. Diesem Umstande

kam noch auf der anderen Seite die Entwickelung der Rübenzuckerindustrie zu Hülfe, welche große Mengen von schwefelsaurem Ammoniak, das man aus dem bei der Leuchtgasfabrikation gleichzeitig entfallenden Gaswasser schon früher herzustellen gelernt hatte, als Düngemittel beanspruchte, um die Nachfrage nach diesen Artikeln zu steigern und den Werth dieser Nebenproducte in der Calculation der Gasfabriken erheblich zu erhöhen. So brachte, nach einem Geschäftsberichte der South Metropolitan Gas Company, der Verkauf des Theers und schwefelsauren Ammoniaks Mitte der achtziger Jahre einen Gewinn von 9 sh. $5^1/_2$ d. (beinahe 10 Mark) pro Tonne der destillirten Kohle ein. Da der Preis der Kohle 11 sh. 9 d. (nicht ganz 12 Mark) pro Tonne betrug, so belief sich der Werth dieser Nebenproducte der Gasfabrikation auf 82 Proc. von demjenigen der verwendeten Kohle.

Aus zuverlässigen Privatquellen können wir folgende, für jene Zeit gültige Preisangaben machen:

Steinkohlentheer im Jahre 1883 in der Gasfabrik 55 sh., in der Theerdestillation 61 bis 63 sh. pro Tonne (1016 kg).
Derselbe im Jahre 1884 in der Gasfabrik 35 sh.
Pech 33 bis 35 sh. pro Tonne.
Benzol 50 bis 90 Proc. 3 sh. bis 3 sh. 1 d. mit Faß.
Rohe Carbolsäure 1 sh. 8 d. bis 1 sh. 9 d. pro Gallone.
Umdestillirtes Leichtöl von 0,967 spec. Gew. 7 d. pro Gallone.
Rohnaphta (50 Proc. bei 170° abgebend) 1 sh. 4 d. pro Gallone.
Flüssiges Schweröl $2^1/_4$ bis $3^1/_4$ d. pro Gallone unverpackt.
Schwefelsaures Ammoniak, gutes graues von 24 Proc. 14 Pfd. St. 10 sh. in Säcken (war einige Jahre vorher auf 20 Pfd. St. gewesen).

Im Jahre 1884 war sogar der Preis von 90 procentigem Benzol eine Zeit lang auf der schwindelhaften Höhe von 14 sh. pro Gallone (= 4,54 Liter).

Dagegen war im Jahre 1885 der Preis des Steinkohlentheers auf 12 sh., 1886 (in England) auf 7 sh. pro Tonne herabgesunken, und Benzol von 90 Proc. galt 1 sh. 8 d. die Gallone; auch ist kaum ein Zeichen eines neuen Aufschwunges vorhanden. In Deutschland galt im Mai 1886 Koksofentheer (Zechentheer) 23 Mark die Tonne. 1887 galt Theer in England wieder 15 sh., Benzol 90 Proc. 3 sh. 6 d., Pech 18 sh. 6 d., Anthracen 1 sh. per Unit, graues schwefelsaures Ammoniak 12 Pfd. St. 15 sh.

Die Ursache dieser plötzlichen und gewaltigen Entwerthung des Theers (über die analogen Erscheinungen beim Ammoniak werden wir später handeln) war lange Zeit nicht ganz klar. Allerdings mußte der große Abschlag im Preise der Anilinfarben und des Alizarins, welcher um dieselbe Zeit eintrat, und welcher zweifelsohne von Ueberproduction herrührte, auch den Werth des Theers beeinflussen; aber hieraus läßt sich nicht ein so auffallender Grad von Entwerthung ableiten. Man hat auch viel Gewicht darauf gelegt, daß schon damals die hartnäckigsten Anstrengungen gemacht wurden, Theer und Ammoniak als Nebenproduct von Koksöfen, Hohöfen, Gasgeneratoren u. s. w. zu gewinnen. Aber die Menge derartigen Theers von einer dem Gastheer ähnlichen Beschaffenheit, welche bis zu jener Periode in England thatsächlich auf den Markt gekommen

ist, kann nur ein sehr kleiner Bruchtheil des aus den Gasfabriken kommenden Theers gewesen sein. Wie wir später sehen werden, können der Hohofentheer und der Theer aus Jameson-Oefen mit dem Gastheer nicht in Concurrenz treten, und Gasgenerator-Theer war zu jener Zeit überhaupt noch kaum im Handel.

Anders aber hat sich die Sache auf dem Continent und speciell in Deutschland gestaltet. Hier arbeiteten im Jahre 1892 schon 1205 Hoffmann-Otto-Koksöfen mit einer jährlichen Theerproduction von etwa 50 000 000 kg und 124 Semet-Solvay-Oefen, welche ein Jahresquantum von circa 20 000 000 kg ergaben, also schon etwa ein Fünftel von dem in sämmtlichen deutschen Gasfabriken im gleichen Zeitraume producirten Theer, von den nach anderen Systemen arbeitenden Kokereien, z. B. Hüssener's, gar nicht zu reden. Seitdem hat sich die Anzahl der in Betrieb gesetzten Oefen noch sehr wesentlich vermehrt und steigt fortgesetzt von Jahr zu Jahr. Und dazu ist noch die zuerst von Brunck in Dortmund eingeführte Gewinnung von Benzol aus Koksofengasen gekommen, welche aus je 1000 kg zur Vergasung gelangter Kohle 3 bis 7 kg Benzol liefert und bereits derartige Dimensionen angenommen hat, daß sie einen sehr ernstlichen Factor in der Beeinflussung der Rohtheerpreise bildet.

Diese Entwickelung der Dinge hat denn auch in neuester Zeit dahin geführt, daß England seine von Anfang an behauptete, dominirende Stellung im Welthandel mit Theerproducten zum Theil hat aufgeben und an Deutschland abtreten müssen. Zwar werden in England gegenwärtig enorme Anstrengungen gemacht, um den Continent in Bezug auf die Gewinnung der Nebenproducte der Koksfabrikation wieder einzuholen und, wenn möglich, zu überflügeln; allein diese Anstrengungen dürften kaum zum Ziele führen; dazu ist der Vorsprung, der dem Continente gesichert ist, viel zu groß und er ist schon heute in der Lage, genügende Mengen von Theerproducten, mit alleiniger Ausnahme vielleicht des Anthracens, zu erzeugen, um fast den gesammten deutschen Bedarf an Rohstoffen der Theerfarbenindustrie, der ja bekanntlich maßgebend ist, zu decken.

Wenn nun auch der Bedarf der Anilinfarbenindustrie sich erfreulicher Weise mehr und mehr gehoben hat, so ist andererseits der so vielversprechende Consum von Benzol zum Carburiren von Leuchtgas unter dem Einfluß der Entwickelung des Gasglühlichts, sowie neuerdings auch der Acetylengasindustrie merklich ins Stocken gerathen, so daß durch diese Verhältnisse der Benzolproduction doch ein nicht unwesentlicher Abzugscanal zum guten Theile verschüttet worden ist. Neben der vermehrten Production von Steinkohlentheer durch die Gewinnung der Nebenproducte bei der Koksfabrikation mag auch zur Entwerthung des Gastheers der Umstand nicht wenig beigetragen haben, daß der Gehalt desselben an Benzol mit der wachsenden Einführung der Generatoröfen in den Gasanstalten immer mehr abgenommen hat und auch das den Gasanstalten zur Verfügung stehende Kohlenmaterial in seinen Destillationsproducten erfahrungsgemäß immer geringere Mengen dieses werthvollen Productes liefert, wahrscheinlich, weil das bessere Material, welches eine höhere Ausbeute beim Koksproceß garantirt, von den Zechen großentheils selbst verarbeitet wird.

Unzweifelhaft hat die sich fortwährend steigernde Erzeugung von Leuchtgas und folglich an Gastheer, sowie die Gewinnung von Theer als Nebenproduct

der Koksfabrikation die Grenze des momentanen Bedarfs nahezu erreicht, wodurch die Nachfrage nach diesem Artikel eine beschränktere geworden ist. Daraus folgt, daß der Marktpreis des Theers, wie der einer jeden anderen Handelswaare, Schwankungen unterliegt, die von jeweiligen besonderen Conjuncturen, welche durch Angebot und Nachfrage bedingt werden, abhängen. In Deutschland stieg derselbe von 1881 bis 1883 langsam von 3,00 Mark per 100 kg bis 3,75 Mark ab Gasanstalt, um dann im Jahre 1884/85 in Folge der künstlichen Sperre, welche englische Theerproductenfabrikanten für Benzol und Anthracen durch Lagerung enormer Vorräthe dieser Producte herbeigeführt hatten, plötzlich auf 5,00 Mark in die Höhe zu schnellen. Ebenso rapid fielen die Theerpreise in den folgenden Jahren und erreichten in 1888 den niedrigsten Stand von 2,00 Mark. Von 1889 ab trat wieder eine langsame Hebung ein, die im Jahre 1891 in Folge des Auftretens der Cholera, sowie der Krieg-in-Sicht-Periode, welche enorme Mengen Carbolsäure zur Fabrikation von rauchlosem Schießpulver, sowie zur Desinfection beanspruchten, den Culminationspunkt mit 4,50 Mark erreichte. Seither ist der Preis wieder gesunken und hält sich auf der normalen Höhe von ± 3,00 Mark. Zechentheer notirte anfänglich, als noch wenige Kokereien die Destillation von Steinkohlentheer eingerichtet hatten, etwas billiger als Gastheer, kommt aber heute, wo er fast ausschließlich an Ort und Stelle verarbeitet wird, nur noch zum geringsten Theil in den Handel und hat daher als Verkaufsproduct nur einen indirecten Einfluß auf die Preise des Gastheers.

Es kann leicht sein, und die Anzeichen sprechen schon heute dafür, daß die Preise des Steinkohlentheers für die nächsten Jahre noch weiter zurückgehen. Denn es ist ein bekanntes nationalökonomisches Gesetz, daß, wenn das Angebot einer gewissen Waare die Nachfrage beständig, wenn auch nur in geringem Maße, übertrifft, ihr Preis weit mehr als im Verhältniß zu dem Ueberschusse des Angebots sinkt, und das Gegentheil tritt ein, wenn die Nachfrage das Angebot übersteigt. Aber während in den meisten anderen Fällen die Wirkung dieses Gesetzes bis zu einem gewissen Grade durch die Anhäufung großer Vorräthe sowohl an Rohmaterial als auch an Fabrikaten, und durch Schwankungen in der Erzeugung beider, wieder aufgehoben wird, so verhält es sich ganz anders im vorliegenden Falle. Der Gastheer muß ganz ohne Rücksicht auf die Nachfrage erzeugt werden, denn man kann ihn in der Gasfabrikation nicht umgehen; andererseits ist es auch praktisch undurchführbar, ihn längere Zeit in großen Mengen anzuhäufen. Daher muß ein verhältnißmäßig unbedeutender Ueberschuß des Angebots, welcher nicht auf den bei den meisten anderen Rohmaterialien üblichen Wegen zurückgehalten werden kann, bald eine unerträgliche Ueberfüllung des Marktes herbeiführen und den Preis schnell hinunterbringen.

Dieser Fall ist für den Steinkohlentheer glücklicher Weise als ausgeschlossen zu betrachten. Zunächst geht man in der Gewinnung des Theers als Nebenproduct der Koksfabrikation, welche immerhin eine sehr kostspielige Anlage erfordert, nur schrittweise vor und zwar in dem Maße, als die Preise des Theers und des Ammoniaks dies noch als lohnend erscheinen lassen. Dann auch besitzen die Gasanstalten noch den sicheren Weg, falls sich ein Ueberfluß an Theer

geltend machen sollte, sich desselben durch Heizung der Retorten damit zu entledigen. Der Werth des Theers als Brennmaterial ist bei richtigem Verfahren viel höher als der des Koks, und selbst wenn er nicht, wie behauptet worden ist, die doppelte Heizkraft wie das gleiche Gewicht Koks hätte, so kann man ihn nach der Ansicht erfahrener Gasfachmänner ohne Nachtheil unter den Retorten verbrennen, wenn sein Verkaufspreis unter 1,70 Mark gesunken ist. Wir werden später sehen, daß die Aufgabe der Verwendung des Theers als Brennmaterial unter den Retorten als gelöst zu betrachten ist. In wie weit eine weitere Vergasung des Theers, deren Ausführbarkeit von Bunte allerdings in Abrede gestellt wird, sich lohnend ermöglichen läßt, scheint noch nicht mit Sicherheit festzustehen.

Die anscheinend enormen Fortschritte, welche die elektrische Beleuchtung bis gegen die Mitte der achtziger Jahre gemacht hat, hatten damals zu der Besorgniß geführt, daß die Fabrikation von Leuchtgas und mit ihr die Zufuhr von Steinkohlentheer stark verringert werden würden. Dieser Fall ist, wie wir gesehen haben, nicht eingetreten und das elektrische Licht vermochte ebensowenig wie früher Petroleum und Solaröl den Consum und die Fabrikation von Leuchtgas zu beschränken. Das gesteigerte Lichtbedürfniß, sowie die Heranziehung des Leuchtgases als centrale Wärme- und Kraftquelle haben im Gegentheil zu einem größeren Gasconsum geführt; und auch die Einführung des Wassergases, bei der man übrigens nicht auf die Theergewinnung zu verzichten brauchte, ist ihm noch nicht gefährlich geworden. Eine derartige Constellation ist übrigens heute auch gar nicht mehr denkbar, wo, wie wir gesehen haben, schon durch die Production der Gasanstalten im Verein mit derjenigen der zur Zeit mit Gewinnung der Nebenproducte arbeitenden Koksöfen, der Bedarf an Steinkohlentheer annähernd gedeckt sein dürfte. Nach Lürmann (Stahl und Eisen 1892, S. 186) arbeiteten aber 1892 von den gesammten, damals in Deutschland betriebenen 15 726 Koksöfen noch nicht einmal 10 Proc. mit Condensation des Theers und Ammoniaks; und wenn sich auch seither dieses Verhältniß wesentlich zu Gunsten der Theergewinnung geändert hat, so ist doch die Möglichkeit einer steigenden Production an Steinkohlentheer auf lange Jahre hinaus gesichert.

Seit 1882 hat man auch ernstliche Versuche zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus solchen Hohöfen, welche mit Kohlen betrieben werden, gemacht. Diese Industrie ist im Wesentlichen auf Schottland beschränkt, und wir werden uns später damit beschäftigen. Die Schwierigkeiten sind hier größer als bei Koksöfen, scheinen aber auch genügend überwunden zu sein.

Schwieriger scheint es, Theer und Ammoniak aus Gasgeneratoren zu gewinnen, und man wird vermuthlich auf eine endgültige Lösung dieser Aufgabe bis dahin warten müssen, daß der Werth jener Producte wieder weit genug gestiegen ist, um Capitalsanlagen für diesen Zweck räthlich zu machen.

Angesichts der verschiedenen Verfahren zur Extraction von Benzol aus Leuchtgas, zur Umwandlung von Petroleumrückständen und anderen, bisher fast werthlosen Substanzen durch die Einwirkung hoher Temperaturen in aromatische Verbindungen, und anderer später zu erwähnender, ähnlicher Versuche, stellt es

sich heraus, daß durchaus keine Besorgniß besteht, es möchte je an den unentbehrlichen Rohstoffen fehlen, welche den Gegenstand dieses Werkes bilden.

Wenn wir die vielfältigen Quellen überblicken, aus denen Theer und Ammoniak auf entschieden im Bereich unserer gegenwärtigen technischen Mittel liegenden Wegen erhältlich sind, welche aber bis heute gar nicht oder sehr unvollkommen ausgebeutet werden, so erscheint es nutzlos, Speculationen darüber anzustellen (wie es gelegentlich geschieht), ob nicht späterhin einmal Verfahren erfunden werden könnten, durch welche aus der ungeheuren Menge von Kohlen, die für häusliche Heizung, zur Dampferzeugung und für unzählige andere Zwecke verbrannt werden, ohne daß Jemand an die Gewinnung von Nebenproducten dabei dächte, ebenfalls Theer und Ammoniak zu gewinnen wären. Man kann dabei mit Leichtigkeit verblüffende Zahlen herausbekommen, z. B. fünf Millionen Tonnen Theer und eine Million Tonnen schwefelsaures Ammoniak allein für Großbritannien; aber solche Zahlen sind durchaus trügerisch. Sie können diejenigen nicht erschrecken, welche ein Interesse daran haben, den Preis jener Stoffe auf lohnender Höhe zu erhalten; andererseits können sie auch keine wirkliche Aussicht darauf eröffnen, den Consumenten jener Stoffe, das heißt schließlich der Menschheit im Ganzen, einen Vortheil zu verschaffen; denn wenn je Mittel gefunden werden sollten, um in den erwähnten Fällen die Kohle in der Art zu verbrennen, daß man die Nebenproducte gewinnen könnte (etwa durch allgemeine Einführung von Gasgeneratoren), so würden die Zinsen des riesigen Anlagecapitals, und die unvermeidlichen Betriebskosten für Aufsammlung von Theer und Ammoniak in irgend welchem denkbaren Falle, wenigstens nach der Meinung der Verfasser, jeden durch deren Verkauf zu erwartenden Gewinn weitaus übersteigen, anbetrachts des sehr geringen Preises, welchen Theer und Ammoniak erzielen würden, nachdem die zugänglicheren Quellen für diese Producte, wie die Koksfabrikation, dafür eröffnet wären, lange, ehe die entfernteren eben besprochenen Quellen dafür je in Frage kommen könnten.

Geschichtliches über die Anwendung von Steinkohlentheer und der daraus gewonnenen Producte.

Nach Mittheilungen französischer und belgischer industrieller Zeitschriften ist die erste Steinkohle, welche auf dem Festlande Europas bekannt geworden ist, um das Jahr 1198 bei Büttich gewonnen worden. Einer anderen Quelle zufolge [1]) ist indessen schon im Jahre 1113 im Wormrevier bei Kerkrade, an der Stelle des zur Zeit einzigen Kohlenbergwerks in Holland, Steinkohle abgebaut worden und in Gebrauch gekommen. Jahrhunderte lang blieb die Anwendung der Steinkohle auf den häuslichen Herd beschränkt, weil sie zur Zugutemachung der Eisenerze in natürlichem Zustande in Folge ihrer Eigenschaft, in hohen Hitzegraden zu schmelzen und eine teigige Masse zu bilden, und auch wegen ihres Schwefelgehaltes nicht zu gebrauchen war.

---

[1]) Büttgenbach: Der erste Steinkohlenbergbau in Europa. Aachen 1898, Ign. Schweitzer. Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 420.

Vor dem letzten Theile des 17. Jahrhunderts scheint man das Auftreten von Theer bei der Erhitzung von Steinkohlen überhaupt nicht beachtet zu haben. Einer der Pfadfinder, wenn nicht gar der wirkliche Urheber der Steinkohlenindustrie, ist der bekannte deutsche Chemiker Johann Joachim Becher, welcher seine Beobachtungen in folgenden Worten niederschreibt [1]):

„In Holland hat man Torff und in Engelland Stein-Kohlen, beyde „taugen nicht viel zum Brande, weder in Zimmern noch zum Schmeltzen: ich „habe aber einen Weg gefunden, nicht allein beyde Sorten zu guten Kohlen zu „brennen, die nicht mehr rauchen noch stincken, sondern mit den Flammen darvon „so starck zu schmeltzen, als mit dem Holtze selbsten, und so eine große Extension „der Feuer-Flammen, daß ein Schuh solcher Kohlen 10 Schuhe lang Flammen „machen; das habe ich im Haag demonstrirt mit Torff und hier in Engelland „bei dem Herrn Boyle mit Stein-Kohlen, auch in Windsor darmit in grosso „abgetrieben. Bei dieser Occasion ist auch merckens würdig, daß, gleich wie die „Schweden ihre Theer aus kiefern Holtz machen, also hab ich hier in Engelland „aus Stein-Kohlen Theer gemacht, welche der Schwedischen in allem gleich „gehet, und noch in etlichen Operationen darüber ist. Ich habe die Probe davon „gethan so wohl auff Holtz als auff Stricke, und ist in der Probe gut befunden „worden, gestaltsam denn auch der König eine Probe davon gesehen, welches „von Engelländischen eine große Sache ist, und die Kohlen, wann die Theer „daraus gezogen ist, seyn besser zum Gebrauch als vorhin."

Wir haben schon oben (S. 12) gesehen, daß Becher seine Erfindung durch ein englisches Patent schützte.

Späterhin macht Clayton (1737 bis 1738) einige Angaben über die Beschaffenheit der durch trockene Destillation zu erhaltenden Producte; außer Koks und Theer beobachtete er auch die Bildung von brennbaren Gasen.

Folgende Notiz [2]) hierüber in der älteren chemischen Literatur verdient der Vergessenheit entrissen zu werden: „Dr. Clayton bemerkte im Jahre 1739 „zuerst, daß beim Destilliren von Steinkohlen unter anderem sich auch eine Luft-„art entwickelt habe, welche sogleich in Berührung mit einer brennenden Lampe „Feuer fing. Er sammelte diese Luft in Ochsenblasen auf und unterhielt seine „Freunde oft damit, daß er mittelst einer Stecknadel kleine Oeffnungen in die „Blase machte und die Luft gegen eine Lichtflamme preßte, wobei sie sich sogleich „entzündete."

Neben der großartigen Schöpfung eines Murdoch in England und eines Lebon in Frankreich sinkt freilich die Beobachtung des bescheidenen Gelehrten zu einem Kinderspiele herab, aber man muß sich doch fragen, ob ohne dessen einfaches Experiment jene zu ihrer gewaltigen Erfindung gekommen wären oder deren Ermöglichung wenigstens nicht lange Jahre hinausgezögert worden wäre.

Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die Verwendung der Kohle allgemeiner, und im Besonderen begann die Darstellung von Koks für Hütten-

[1]) Aus seiner „Närrischen Weisheit Nr. 36", angeführt nach G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., S. 5. — [2]) Peceston, On oil- and coal-gas, London 1823, citirt nach „Dumas, Handbuch der angew. Chemie", herausgeg. von Alex und Engelhart, Nürnberg 1830.

zwecke, zum Ersatz für Holzkohle, in ausgedehnterem Maßstabe einzutreten. Es ist im höchsten Grade bemerkenswerth, daß in diesem Kindheitsstadium der Koksfabrikation schon jenes Verfahren ausgeführt wurde, welches erst während der allerletzten Zeit wieder in den Vordergrund getreten ist, nämlich die Gewinnung von Theer. Ein französischer Hüttenmann, de Gensanne, beschreibt und zeichnet eine Art Muffelöfen zur Verkokung von Kohle und Gewinnung von Theer, welche zu Sulzbach bei Saarbrücken vor dem Jahre 1768 in Arbeit standen [1]). Nach der Beschreibung des zu Sulzbach erhaltenen Theers oder Oeles (es soll destillirtem Steinöl ähnlich gewesen sein und wurde zum Speisen von Bauern- und Grubenlampen gebraucht), muß es dem Hohofentheer und dem später zu erwähnenden Theer aus Jameson-Oefen näher gestanden haben, als dem Gastheer oder dem Theer aus geschlossenen Koksöfen. Gurlt macht darauf aufmerksam, daß der „Kohlenphilosoph" Stauf, welchen Goethe, damals Student an der Straßburger Universität, im Jahre 1771 in seiner einsamen Waldhütte besuchte, der Urheber dieses Verkokungsverfahrens gewesen zu sein scheint; er stellte dabei „Oel", Bitumen, Lampenschwarz dar und hatte auch einen Kuchen Salmiak von dem benachbarten „brennenden Berge" gesammelt.

Eines der Patente jenes unermüdlichen Erfinders, des Grafen von Dundonald (Nr. 1291, vom 30. April 1781), beschreibt eine Erfindung zur Verkokung von Kohle, betitelt: „Ein Verfahren zur Extraction oder Darstellung von Theer, Pech, flüchtigen Oelen, flüchtigem Alkali, Mineralsäuren, Salzen und Koks aus Steinkohle." Er bewirkt die Condensation der flüchtigen Producte durch Beimischung von Wasserdampf und darauf folgende Anwendung von kaltem Wasser. Diese Erfindung ist jedoch anscheinend nicht in sehr bedeutendem Maßstabe ausgeführt worden, und muß bald wieder vergessen worden sein.

Jedenfalls ist es sicher, daß die Darstellung von Steinkohlentheer nie in großem Maße betrieben worden ist, bis er als ein unvermeidliches Nebenproduct bei der Erzeugung von Leuchtgas aus Steinkohlen, wozu die Idee gegen Ende des vorigen Jahrhunderts gleichzeitig von dem Franzosen Lebon und dem Engländer William Murdoch gefaßt wurde, auftrat. Der erstere empfahl schon die Verwendung des Theers zur Imprägnirung von Bauholz; aber der letztere war es, welcher in Verbindung mit seinem berühmten Schüler Samuel Clegg in Wirklichkeit den Grund zu der riesigen Industrie der Gasbeleuchtung legte. Die erste private Gasfabrik wurde 1798 in der Maschinenfabrik von Boulton und Watt, die erste öffentliche Gasanstalt in London 1813, in Paris 1815, in Berlin 1826 angelegt.

Der bei der Gasfabrikation entstehende Theer drängte sich der Aufmerksamkeit des Fabrikanten auf, da man ihn nicht ohne Belästigung der Nachbarschaft fortwerfen kann. Seine Eigenschaft als gutes Brennmaterial lernte man schon

---

[1]) de Gensanne, Traité de la fonte des mines, Paris 1770, Bd. 1, Cap. 12; angeführt nach Gurlt, die Bereitung der Steinkohlen-Briquettes, 1880, S. 22. Der Ort wird hier „Fischbach" genannt; aber in der von Gurlt an Watson Smith gemachten Mittheilung (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 602) heißt es „Sulzbach".

bei seiner Gewinnung kennen und so bedurfte es keiner besonderen Ueberlegung, ihn zum Heizen unter den Retorten zu verwenden. Alex[1]) berichtet, daß die von ihm besuchte Gasanstalt in Glasgow schon 1826 den bei der Vergasung entfallenden Theer zum Heizen der Retorten benutzt hat, indem man dort den dazu verwendeten Koks damit übergoß, um ihn leichter brennbar zu machen. An einer anderen Stelle (S. 746) heißt es: „Das Theer wird selten ange„wendet; man kann Gas daraus bereiten, wenn man es in Retorten leitet, die „mit angefeuchtetem Koke gefüllt und bis zum Rothglühen erhitzt werden.“ So sehen wir also bereits hier, im Knabenalter der Leuchtgasindustrie, dieselben Bestrebungen zur Beseitigung des Steinkohlentheers, die auch heute wieder, freilich erfolgreicher, den Erfindungsgeist der Gastechniker in Anspruch nehmen.

Andere Mengen wurden jedenfalls als billiges Ersatzmittel für Holztheer zum Anstreichen von Holz oder Metallen verwendet; aber man muß bald gefunden haben, daß roher Steinkohlentheer sich hierzu nicht gut eignet, wie wir später sehen werden. Bald fand man heraus, daß in dieser Beziehung der Theer durch Einkochen verbessert wird, und schon 1815 zeigte Accum, daß, wenn man dieses Einkochen in geschlossenen Gefäßen (Blasen) vornimmt, ein flüchtiges Oel erhalten wird, welches man als ein billiges Ersatzmittel für Terpentinöl gebrauchen kann. Aber dies scheint nicht in großem Maßstabe ausgeführt worden zu sein, und mehr als ein Menschenalter nach der ersten Einführung der Gasbeleuchtung war der Steinkohlentheer kaum etwas Anderes als eine Belästigung.

Die älteste, erheblichere Verwendung des Steinkohlentheers in Deutschland war diejenige zu Dachpappe, wozu er schon seines wässerigen Bestandtheiles beraubt sein muß. Das Entwässern geschah in der ersten Zeit fast überall und theilweise noch viel später durch Abdampfen des Theers in offenen Gefäßen, noch dazu mit großer Feuersgefahr, weil mit dem Wasser gleichzeitig die leichten Essenzen sich verflüchtigten; nur Brönner in Frankfurt am Main gewann schon seit 1846 das leichteste Theeröl und stellte daraus das nach ihm benannte Fleckenwasser dar, welches größtentheils aus Benzol besteht. Derselbe gewann auch schon wasserhelles „Kreosot“ und verkaufte das Schweröl zum Imprägniren von Schwellen an Eisenbahnen. Er hatte bei dem völligen Fehlen von Vorgängern und Literatur mit den größten Schwierigkeiten zu kämpfen; sämmtliche andere Producte mußten auf Ruß verbrannt werden[2]).

In England, wo von jeher die Gasbeleuchtung in ganz anders großartigem Maßstabe als auf dem Continente von Europa betrieben wurde (sind doch die Landstraßen in der Umgegend größerer Städte dort meilenweit mit Gas beleuchtet), und wo die Verwendung der Dachpappe sich nie größeren Eingang verschafft hat, wurde dem Steinkohlentheer die erste erheblichere Verwendung durch die Erfindung von Bethell eröffnet, welcher im Jahre 1838 ein Patent auf die Conservirung von Bauholz, namentlich von Eisenbahnschwellen, durch Imprägnirung mit dem schweren, durch Destillation des Gastheers zu gewinnen-

---

[1]) Handb. d. angew. Chemie von Dumas, übersetzt von Engelhart und Alex. Nürnberg 1830, Bd. 1, S. 743 u. 746. — [2]) Mittheil. von Herrn J. Brönner.

den Oele nahm. Hiermit nahm die Destillation des Steinkohlentheers als industrielle Operation überhaupt ihren Anfang und führte sich zu demselben Zwecke auch in Deutschland an mehreren Orten (zuerst 1846 in der Brönner'schen Fabrik), allerdings in bescheidenem Maßstabe, ein. Das flüchtigere, leichte Oel ließ man auch in England hierbei wohl zuweilen geradezu in die Luft gehen; gewöhnlich wurde es jedoch condensirt und zum Brennen in offenen Lampen (vergl. Cap. 11 am Schluß), in kleineren Mengen zum Auflösen von Kautschuk gebraucht.

Größere Beachtung fanden die leichten Theeröle erst, nachdem A. W. Hofmann darin die Gegenwart von Benzol nachgewiesen hatte (1845 [1]), und besonders als Mansfield, dessen Untersuchungen später näher berührt werden sollen, 1847 in seiner Patentbeschreibung die Zusammensetzung dieser Oele zum ersten Male genauer kennen lehrte, die Darstellung des Benzols in reinem Zustande und in großem Maßstabe angab und Vorschläge zur Verwendung der leichtest siedenden Oele als gutem Beleuchtungsmittel machte. Der fabrikmäßigen Darstellung des Benzols folgte sehr bald diejenige des Mirbanöles (Essence de Mirbane) oder künstlichen Bittermandelöls (des Nitrobenzols). Alles dies gewährte nur einen trägen, völlig ungenügenden Abzug für die große Menge der Producte, welche man bei der sich rapid steigernden Erzeugung des Theers gewinnen konnte, und dieser erlangte, abgesehen von einigen local sehr begrenzten Fällen, kaum einen größeren Handelswerth. Einen plötzlichen Aufschwung aber erhielt die Theerdestillation seit 1856 durch die Entdeckung der Anilinfarben, deren Ausgangsmaterial, das Benzol (im technischen Sinne verstanden), ausschließlich aus dem Steinkohlentheer erhalten wird. Der Theer wurde sofort an den Centralpunkten der Industrie, wo ja auch am meisten Gas producirt wird, aus einem lästigen Abfallsproducte ein viel begehrter und gut bezahlter Handelsartikel. Obwohl das Benzol nur etwa ein Procent des Theers ausmacht, brachte es doch anfangs so viel ein, daß man die anderen Producte der Theerdestillation billig verkaufen und neue Abzugsquellen für dieselben ausfindig machen konnte. Zwar trat, wie gewöhnlich, in Folge von übermäßiger Concurrenz eine Zeit ein, wo der Preis des Benzols sehr tief sank, wo zugleich das Kreosotöl und Pech äußerst schwer verkäuflich waren und der Betrieb dieser Industrie kaum rentabel schien. Aber dies war nur vorübergehend; eine bessere Ausnutzung der Nebenproducte gestattete schon damals einen vortheilhaften Betrieb, und durchaus gesichert ist dieser, bei vernünftigen Theerpreisen, seitdem in Folge von Gräbe und Liebermann's Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins dessen Muttersubstanz, das Anthracen, einen im Verhältniß zu den anderen Theerbestandtheilen sehr hohen Werth erreicht hat.

Im Laufe der Zeit hat sich nun folgendes eigenthümliche Verhältniß entwickelt. In England selbst, dem Lande, wo nicht nur weitaus der meiste Gastheer erzeugt wird, sondern wo auch das Benzol selbst von Faraday, dessen industrielle Erzeugung von Mansfield, die erste Anilinfarbe von Perkin entdeckt wurde, und wo der Bezug der übrigen Chemikalien, der Absatz der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 55, 200.

Farben u. s. f. günstiger als irgendwo anders sind, hat sich trotzdem die Farbenfabrikation nur auf eine mäßige Stufe gehoben. Aehnlich ist das Verhältniß in Frankreich. In Deutschland dagegen, und im Verhältniß zu ihrer Einwohnerzahl noch mehr in der Schweiz, hat die Fabrikation der Theerfarben einen ganz enormen Aufschwung genommen, so daß die eigene Theerproduction bis vor kurzem nicht entfernt für den Bedarf an Benzol und Anthracen sorgen konnte, vielmehr der größere Theil dieser Producte aus Frankreich und England (das Benzol zum Theil schon in Form von Anilin) eingeführt werden mußte. Nun hat aber die Verwendung der übrigen, viel massenhafteren Theerproducte, namentlich des Schweröls und des Pechs, durchaus nicht gleichen Schritt mit derjenigen der Leichtöle und des Anthracens gehalten, vielmehr mußten die ersteren verhältnißmäßig geringwerthigen Producte oft übermäßig weiten Landtransport erleiden, um einen Markt zu finden. Ferner ist auch in Deutschland die Gaserzeugung nur theilweise an einigen großen Industriecentren concentrirt; es sind vielmehr über das ganze Land hin eine Menge kleiner Gasanstalten zerstreut, welche zuweilen gar nicht einmal an einer Eisenbahn, und nur ganz ausnahmsweise an einem schiffbaren Flusse oder Canale liegen, so daß das Sammeln des Theers aus ihnen in einer größeren Destillationsanlage zu kostspielig wird. Daher kam es in demselben Deutschland und der Schweiz, wo die Theerfarbenindustrie ihre größten Triumphe gefeiert hat, noch öfters vor, daß die Gasfabriken ihren Theer unter den Retorten verbrennen mußten.

In letzter Zeit ist dieser Zustand aus vorhin erwähnten Ursachen allgemeiner geworden, und theilweise selbst in England eingetreten.

Menge des erzeugten Steinkohlentheers.

Bei der Hamburger Versammlung der deutschen Architekten und Ingenieure (1884) machte Gallois die folgenden Angaben über die Erzeugung von Gastheer in einigen der hauptsächlichsten Länder Europas, für 1883:

	Zahl der Gaswerke	Theer producirt
Großbritannien . .	452	450 000 t
Deutschland . . .	481	85 000 „
Frankreich	601	75 000 „
Belgien	—	50 000 „
Holland	—	15 000 „
		675 000 t

G. Schultz [1]) schätzt die jährliche Verwendung von Steinkohlen zur Gasfabrikation in Großbritannien auf 9 Millionen Tonnen, in Deutschland auf 2 Millionen Tonnen. (Ersteres würde etwa 450 000 t Theer entsprechen, was entschieden zu niedrig ist, letzteres etwa 100 000 t.) Er giebt als jährlichen Verbrauch von Leuchtgas pro Kopf der Bevölkerung an:

[1]) Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., 1886, S. 10.

in Deutschland	10 cbm
„ Frankreich	16 „
„ England	70 „
„ London	139 „

Levinstein[1]) schätzt für 1886 den jährlichen Verbrauch an Steinkohle zur Gasfabrikation in England auf etwa 12 Millionen Tonnen, welche 144 Millionen Gallonen, d. i. etwa 750 000 t Theer ergeben, und jährlich beinahe 3 Millionen Gallonen = 11 650 t 50 procentiges Benzol liefern können, mit einem jährlichen Zuwachs von 5 bis $7^1/_2$ Proc. Dies scheint doch zu hoch gegriffen. Eine andere Schätzung von Herrn Wilton, Director der großen Theerdestillation zu Beckton, setzt die von Großbritannien jährlich destillirte Menge Theer für 1885 auf 120 Millionen Gallonen oder etwa 643 000 t (Privatmittheilung). Wanklyn[2]) schätzt die in Großbritannien jährlich zur Gasfabrikation verbrauchte Kohle auf 10 Millionen Tonnen, wovon ein Fünftel Cannelkohle ist. Er giebt das in den dortigen Gasfabriken angelegte Capital auf 70 Millionen und die jährliche Einnahme für Gas und Nebenproducte auf 20 Millionen Pfd. St. an.

Folgende Zusammenstellung von John Field[3]) aus den Geschäftsberichten der wichtigsten englischen Gasgesellschaften zeigt, welche Mengen Kohlen in den Jahren 1884 und 1885 verbraucht, und wie viel Theer daraus gewonnen wurde.

	Kohlen vergast Tonnen		Theer per Tonne in Gallonen	
	1884	1885	1884	1885
3 Londoner Gesellschaften . .	2 200 659[4])	2 325 176[7])	10,7	10,7
14 vorstädtische „ . . .	327 452[5])	325 217[8])	10,1	10,2
8 städtische Provinzialanstalten	986 498	1 083 026[9])	12,7	12,6
10 Provinzialgesellschaften . . .	906 655[6])	948 475[10])	12,1	12,0

Nach L. T. Wright (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 559) wurden 1885 in Großbritannien 558 780 t Theer producirt, wovon $7^1/_2$ Proc. direct zum Anstreichen verwendet, 1 Proc. unter den Retorten verbrannt wurden und der Rest von $91^1/_2$ Proc. zur Destillation kam.

Die Londoner Gasgesellschaften mengen nur wenig Cannelkohle bei, etwa 2 Proc., während z. B. die städtische Gasanstalt in Manchester 1885: 216 302 t

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 352. — [2]) Gas-Engineers' Chemical Manual, p. 1. — [3]) Freundliche Mittheilung von Herrn S. B. Boulton.

[4])	Hiervon waren Cannelkohle	44 847 t
[5])	„ „ „	13 384 „
[6])	„ „ „	183 345 „
[7])	„ „ „	49 319 „
[8])	„ „ „	10 397 „
[9])	„ „ „	339 960 „
[10])	„ „ „	189 499 „

Cannel auf 64 292 t Steinkohle, und die in Liverpool 138 469 t Cannel auf 138 188 t Steinkohle verbraucht. Hieraus erklärt es sich, warum die Provinz-Fabriken eine größere Ausbeute an Theer haben, der aber viel leichter als der Londoner Theer ist.

Nach einer Mittheilung von Cuno[1]) betrug die Gesammtproduction der Berliner Gasanstalten im Jahre 1891/92 115 086 931 cbm Gas, was einem Aufwand von 384 000 t Steinkohle und einer Ausbeute von 19 200 t Steinkohlentheer entspricht.

Einer freundlichen Privatmittheilung des Herrn Dr. J. Bueb, Chefchemikers der Deutschen Continental-Gasgesellschaft in Dessau, verdanken wir folgende Angaben über die Gasproduction Europas, wie sie gegenwärtig (1898) von der genannten Gesellschaft annähernd richtig geschätzt wird. Unter Zugrundelegung einer Ausbeute von 28 cbm Gas und 5 kg Theer per 100 kg Kohle berechnen sich die der Gasproduction gegenüber gestellten Mengen verarbeiteter Kohle und gewonnenen Theers:

Land	Gasproduction in Cubikmetern	Verarbeitete Kohle in Tonnen	Theerproduction in Tonnen
Großbritannien	4 000 000 000	14 400 000	720 000
Deutschland	1 000 000 000	3 600 000	180 000
Frankreich	800 000 000	2 880 000	144 000
Oesterreich-Ungarn	250 000 000	900 000	45 000
Skandinavien	130 000 000	468 000	23 400
Belgien	120 000 000	432 000	21 600
Italien	100 000 000	360 000	18 000
Rußland	100 000 000	360 000	18 000
Holland	90 000 000	324 000	16 200
Dänemark	80 000 000	288 000	14 400
Schweiz	40 000 000	144 000	7 200
Gesammtproduction Europas an Steinkohlentheer			1 207 800

Bei dieser Berechnung ist die Ausbeute an Steinkohlentheer zu rund 5 Proc. angenommen, obgleich sich dieselbe für oberschlesische Kohle auf annähernd 6 Proc. und für englische Kohle noch über 6 Proc. stellt.

„Anders als in Europa hat sich die Gaserzeugung in Amerika[2]) während „der letzten Jahrzehnte entwickelt. Dort lieferte die Verarbeitung ungeheurer „Mengen von Erdöl auf Brennpetroleum jährlich immer steigendere Massen „leichter Oele und schwersiedender Rückstände, welche nicht direct zur Beleuchtung „gebraucht, wohl aber mit Vortheil zur Herstellung von Leuchtgas verwendet „werden können. Durch Vermischen der Dämpfe dieser Oele und deren Zer„setzungsproducten mit nicht leuchtendem Wassergas wird in der Mehrzahl der „amerikanischen Städte sehr leuchtkräftiges „carburirtes Wassergas“ erzeugt.

[1]) Journ. f. Gasbel. 1893, 36, 61. — [2]) Vergl. Bunte, Ber. d. d. chem. Ges. 1898, S. 5.

„Diese Methode der Wassergasherstellung hat in jüngster Zeit auch in der Alten „Welt, wo Rohpetroleum und Petroleumöle billig zu haben sind, wie in England, „Rußland, Belgien, Holland und Dänemark, Eingang gefunden und dem alten „Leuchtgas mit Erfolg Concurrenz gemacht."

Folgende Angaben über die Production und den Verbrauch an Steinkohlentheer in den Vereinigten Staaten im Jahre 1888 verdanken wir einer Privatmittheilung des Herrn A. v. Schauer. Die jährliche Gesammtproduction daselbst beläuft sich auf 500 000 Fässer à 50 Gallonen, etwa 120 000 t. Hiervon werden 250 000 Fässer (circa 60 000 t) destillirt, 150 000 Fässer (circa 37 000 t) zur Fabrikation von Dachpappe und analogen Waaren verwendet und 100 000 Fässer (etwa 23 000 t) im rohen Zustande verbraucht. Die bedeutendsten Theerdestillationen sind in New-York, Philadelphia, Boston, Erie, Cleveland, Pittsburg, St. Louis, Chicago und Baltimore. Die erstgenannten fünf Werke raffiniren die Destillationsproducte und erzeugen Benzol, Carbolsäure und Naphtalin, aber sehr wenig Anthracen. Von Benzol (meist 30- oder 50 procentigem) werden 5000 Fässer gemacht, d. i. 250 000 Gallonen oder beinahe 1000 t. Ein Theil hiervon wird von der einzigen daselbst bestehenden Farbenfabrik (Schöllkopf und Co.) verbraucht, der Rest in eisernen Fässern nach England ausgeführt. Die Fabrikation und der Verbrauch von Naphtalin sind im Steigen begriffen. Kreosotöl zum Holzimprägniren wird nur in einigen der Südstaaten gebraucht, wo kein Ueberfluß an Holz ist, z. B. zu Norfolk in Virginien und zu New-Orleans. Eine Briquettesfabrikation scheint nicht vorhanden zu sein, in Folge der Billigkeit der Kohle und des ausgedehnten Gebrauches, welcher von natürlichem, aus dem Boden ausströmendem Gase zur Heizung und Beleuchtung gemacht wird. Letzteres, sowie die Ausbreitung der elektrischen und der Wassergasbeleuchtung, wirken dahin, die Fabrikation von gewöhnlichem Leuchtgas, und mithin die Erzeugung von Gastheer, einzuschränken.

Die finanziellen Erfolge, welche die Gastechnik der Gewinnung und Verwerthung ihrer Nebenproducte Theer und Ammoniak und deren günstigem Preisstande zu verdanken hat, haben zu Anfang der achtziger Jahre auch die Industrie der Steinkohlendestillation mit Koks als Hauptproduct angespornt, der bereits lange vorher ventilirten Frage der Gewinnung der Nebenproducte näher zu treten, und sehr bald sehen wir, besonders in Westfalen und Schlesien, die Erfolge dieser Bemühungen. Man erhält einen Begriff von der riesigen Entwickelung der neuen Industrie, wenn man nachstehende Zahlen [1]), die lediglich ein einziges Ofensystem mit Gewinnung der Nebenproducte, das von Hoffmann-Otto, betreffen, ins Auge faßt. Es standen an Hoffmann-Otto-Oefen:

	im Betriebe	im Bau
1884	40	120
1885	210	140
1889	605	140
1892	1205	140
1894	2240	480

[1]) Zeitschr. für angew. Chem. 1898, S. 263.

Von diesen 2240 Oefen wurden betrieben:

im Ruhrgebiet	1160
„ Saargebiet	75
in Oberschlesien	745
„ Oesterreich	260

Da jeder dieser Oefen jährlich etwa 1000 t Kohle bei einem Ausbringen von 27,5 bis 42,5 kg Theer pro Tonne verarbeitet, so lieferten diese 2240 Hoffmann-Otto-Oefen bereits im Jahre 1894 über 80 000 t Theer, also etwa die Hälfte der gegenwärtigen Theerproduction der deutschen Gasanstalten. Seither ist ihre Zahl noch beträchtlich vermehrt worden, so daß man wohl annehmen kann, daß gegenwärtig über 3000 Hoffmann-Otto-Oefen in den genannten Industriecentren im Betriebe stehen, der nach anderen Systemen arbeitenden, zahlreichen anderen Ofenanlagen gar nicht zu gedenken.

Nach Mallet[1]) sowie P. Truchot[2]) arbeiteten 1893 in Frankreich 210 Oefen nach Carvès' System, welche, obwohl in diesem Lande hauptsächlich studirt, doch verhältnißmäßig wenig Verbreitung gefunden haben. Es waren im Betriebe:

zu Tamaris	35
„ Bessèges	50
„ Terre noir (Loire)	50
„ Cransac (Aveyron)	25
„ Drocourt (Pas de Calais)	50
	210

Diese Oefen vermögen insgesammt jährlich 180 000 t Steinkohlen zu verkoken und produciren daraus etwa 2200 t Theer.

In Belgien findet nach dem letzteren Autor hauptsächlich das neue System von Semet-Solvay Anwendung; von diesen Oefen, von welchen jeder eine Charge von 4 bis 5 t in 24 Stunden abtreibt, stehen in Belgien, Frankreich und Deutschland zusammen 492 Stück im Betriebe. Die Jahresleistung dieser Oefen beläuft sich mithin auf circa 700 000 t Steinkohle und die Production an Theer beträgt etwa 30 000 t.

Um die genannte Zeit arbeiteten in England[3]) 413 Oefen mit Gewinnung der Nebenproducte verschiedener Systeme, während dort weitaus die größte Menge des Schmelzkoks in den alten Bienenkorböfen hergestellt wurde.

In Nordamerika wurden 1892 zwölf Semet-Solvay-Oefen von einer Ammoniaksodafabrik zu Syracuse (N.-Y.) erbaut, welche bis 1896 vereinzelt blieben. Erst dann fing man an, der Gewinnung von Nebenproducten bei der Kokerei auch dort größere Aufmerksamkeit zu schenken. Nach Blauveldt[4]) arbeiteten im Jahre 1897 schon 250 solcher Oefen in Nordamerika und mehrere Hundert neuer Oefen der gleichen Art waren im Baue. Die Menge des 1897 daraus erzeugten Theers betrug 26 607 249 Pfund (= etwa 12 000 metrische

[1]) Bull. Soc. Chim. 1893, 9, 918. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 263. — [3]) Mallet, loc. cit. — [4]) Rothwell's Mineral Industry 6, 176.

Tonnen), die des Ammoniaks (berechnet als NH_3) 4 772 112 Pfund (etwa 2200 metrische Tonnen). In jenem Lande sind die Hoffmann-Otto'schen und die Semet-Solvay-Oefen ungefähr gleich verbreitet.

H. O. Hofmann[1]) berichtet Folgendes über Koksöfen in Nordamerika: In Everett werden jetzt 400 Oefen nach Otto's System errichtet mit einer Leistungsfähigkeit von 2000 t pro Tag, um die Stadt Boston mit Leuchtgas, Heizgas und Koks zu versehen. Letzterer ist vorläufig zur Feuerung bestimmt, da dort keine Hohöfen existiren; man hofft aber gerade dadurch diese Industrie dort heranzuziehen. Ein Gasometer von 5 Millionen Cubikfuß Inhalt wird für Aufnahme der Gase errichtet. Schon jetzt wird die Stadt Halifax (Canada) durch das Gas von 10 Semet-Solvay-Oefen erleuchtet, die täglich 50 t Kohle verkoken. Das Gas wird anfangs, so lange es 18 Kerzen hat, als Leuchtgas aufgefangen; im späteren Stadium in einem besonderen Gasometer als Heizgas. (Vergl. weiter unten.)

In Glaßport bestehen seit 1896 120 Otto-Oefen à $6^1/_4$ t Kohle pro Tag, wo aller Koks für Hohöfen gebraucht wird. Die Ausbeute ist dort 71,13 Proc. Koks, 3,38 Proc. Theer, 0,34 Proc. Ammoniak, 16,43 Proc. Gas = 10 390 Cubikfuß von 0,466 spec. Gewicht. Die Menge und Zusammensetzung des Gases in beiden Perioden ist folgende:

	Erste $14^3/_4$ Stunden	Letzte 19 Stunden
Menge	49,5 Proc. = 5143 Cubikfuß	50,5 Proc. = 5247 Cubikfuß
C_mH	5,2 Proc.	2,4 Proc.
CH_4	38,7 „	29,2 „
CH_2	38,4 „	50,5 „
CO	6,1 „	6,3 „
CO_2	3,6 „	2,2 „
O_2	0,3 „	0,3 „
N_2	0,7 „	9,1 „

Hofmann's Arbeit enthält sehr interessante Studien über die Zusammensetzung, den Heiz- und Leuchtwerth des Koksofengases in den verschiedenen Stadien des Processes, sowie den Nachweis, daß bei diesem Processe nur 10,9 Proc. des Heizwerthes der Kohle verloren gehen, gegenüber 27 Proc. bei der Vergasung in Gasretorten. So sehen wir auch in Bezug auf das Leuchtgas die Kokereianlagen in Wettbewerb mit den Gasanstalten treten.

Wir entnehmen Rothwell's Mineral-Industry 6, 161 und 784 noch die folgenden Angaben für die Gesammterzeugung von Koks in verschiedenen Ländern nach den neuesten Angaben, die meist für 1896 gelten.

	Erzeugter Koks metrische Tonnen	Zahl der Oefen
Oesterreich-Ungarn	25 550	—
Belgien	2 004 430	3555
Canada	71 497	—
Vereinigte Staaten	12 742 340	—

[1]) Eng. and Min. Journ. 1898, 2, 428

Leider giebt dieses in statistischer Beziehung einzig dastehende Werk für die übrigen Länder gerade die Kokserzeugung nicht an, wofür die nachstehende Schätzung Jordan's[1]) einigen Ersatz geben möge. Im Jahre 1891 erzeugten die folgenden Länder nebenstehende Mengen von Koks:

Frankreich	1 500 000 t
Deutschland	7 700 000 „
England	15 000 000 „

Rechnet man auf je 100 t Koks eine Ausbeute von 2 t Zechentheer, so waren diese drei Länder schon allein im Stande, über ein Drittel der gegenwärtigen europäischen Production an Gastheer als Nebenproduct aus den Kokereien zu erzielen.

Die vorstehenden Ausführungen über die Gewinnung von Steinkohlentheer als Nebenproduct bei der Koksfabrikation machen keinen Anspruch auf Vollständigkeit und absolute Zuverlässigkeit; sie sollen lediglich dazu dienen, darzuthun, in welchem Verhältniß schon heute die Kokereien an der Gesammtproduction von Steinkohlentheer participiren und in welchem Verhältniß sie zu dieser Production noch weiter herangezogen werden könnten.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 264.

Zweites Capitel.

Herkunft des Steinkohlentheers.

A. Die Erzeugung von Theer in den Gasfabriken.

Früher wurde fast sämmtlicher Steinkohlentheer, und noch heute wird der größte Theil desselben, als Nebenproduct bei der Darstellung von gewöhnlichem Leuchtgas erhalten, und damals konnte man daher die Bezeichnungen „Steinkohlentheer“ und „Gastheer“ als gleichbedeutend gebrauchen. Seitdem die Darstellung von Steinkohlentheer aus anderen Quellen eine regelmäßige Fabriksoperation geworden ist, müssen wir als „Gastheer“ jene besondere Art von Theer unterscheiden, welche in den Gasfabriken als unfreiwilliges Nebenproduct erhalten wird. Es fällt nicht in den Bereich dieses Werkes, eine Beschreibung der gewöhnlichen Einrichtungen zur Condensation des Theers zu geben, was durchaus in das Gebiet der Gasfabrikation gehört. Es genügt hier anzuführen, daß die Bestandtheile des Theers aus den Gasretorten in Dampfform entweichen, mit etwas äußerst fein vertheiltem festen Kohlenstoff. Sie schlagen sich in der Hydraulik, in den Condensatoren und Waschern (Scrubbers) in flüssigem Zustande nieder, zusammen mit dem ammoniakalischen „Gaswasser“. In einem speciellen Beispiele [1]) fanden sich von 100 Thln. des Gesammttheers 61,6 in der Hydraulik, 11,8 in den Condensatoren und 26,6 in den Waschern. Der in der Hydraulik gebildete Theer ist natürlich ärmer an den flüchtigeren Producten als der späterhin condensirte, und ist daher auch viel dickflüssiger; aber man läßt gewöhnlich den gesammten Theer in einem einzigen Behälter zusammenfließen, wo er sich zusammen mit dem Gaswasser ablagert.

Die Menge und noch viel mehr die Beschaffenheit des Theers wird durch die Temperatur, bei der die Zersetzung der Kohlen erfolgt, stark beeinflußt. Niedrigere Temperaturen, wobei pro Tonne Kohlen 9000 Cubikfuß Gas erhalten werden, ergeben bei manchen Kohlen 16 Gallonen, oder etwa 88 kg Theer, während höhere Temperaturen aus derselben Kohle 11 000 Cubikfuß Gas und nur 9 Gallonen (etwa 50 kg) Theer geben [2]). Wenn die Temperatur eine relativ niedrige ist, so entstehen in den Kohlenwasserstoffen vorwiegend die der Paraffin- (Methan-)Reihe von der allgemeinen Formel $C_x H_{2x+2}$; die niederen Glieder derselben sind flüssig und geben nach ihrer Trennung und Reinigung

[1]) Schultz, Steinkohlentheer, 2. Aufl., 1, 43. — [2]) Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 5.

Beleuchtungsöle und Schmieröle; die höheren sind fest und geben Paraffin. Sehr ähnlich sind diesen Körpern noch diejenigen aus der Aethylenreihe (Olefine) von der allgemeinen Formel C_xH_{2x}, welche in manchen Fällen die Paraffine theilweise oder ganz ersetzen. Daneben kommen allerdings auch sauerstoffhaltige Benzolderivate (Phenole) vor; aber ganz vorwiegend complicirtere, in welchen noch fette Gruppen (Methyl) theils im Benzolkern, theils den Hydroxylwasserstoff ersetzend, auftreten, wie Kresol, $C_6H_4(CH_3)(OH)$, Guajacol, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, Kreosol, $C_6H_3(CH_3)(OH)(OCH_3)$, u. a. m. Die flüssigen Producte wiegen hier überhaupt vor, und unter den wässerigen Producten zeigt sich namentlich die Essigsäure, also auch wieder ein Fettkörper. Permanente Gase werden natürlich stets entwickelt, aber in relativ geringer Menge.

Wenn dagegen die Temperatur bei der Zersetzung der Kohlen sehr hoch war, so treten ganz andere Moleculargruppirungen ein. Während die Glieder der Olefin- und Acetylenreihe noch immer mehr oder weniger auftreten, verschwinden die Körper der Paraffinreihe fast ganz, indem auf der einen Seite weit kohlenstoffreichere, auf der anderen Seite weit wasserstoffreichere Körper aus ihnen entstehen. Die letzteren treten sämmtlich als permanente Gase auf; Methan oder Grubengas, CH_4, und freier Wasserstoff kommen daher in dem so erzeugten Gase als Hauptbestandtheile vor, und vermehren dessen Quantität höchst wesentlich. Der dadurch disponibel werdende Kohlenstoff wird zum Theil in freiem Zustande schon in den Retorten selbst abgelagert und tritt dann in sehr compacter, graphitähnlicher Form auf; ein anderer Theil des freien Kohlenstoffs findet sich im Zustande höchst feiner Vertheilung im Theer vor und bildet einen Bestandtheil des Peches oder der Kokes, welche bei der Theerdestillation zurückbleiben. Ein weiterer Theil des disponiblen Kohlenstoffs aber wird zur Bildung kohlenstoffreicherer, der sogenannten aromatischen Verbindungen verwendet, welche sich sämmtlich von dem Benzol, C_6H_6, herleiten; dabei treten auch stets durch die Wirkung der Hitze weitere „Molecularcondensationen", gewöhnlich unter Wasserstoffaustritt, ein, wodurch Verbindungen von höherem Moleculargewicht, namentlich Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen u. s. w. entstehen. Der nie fehlende Sauerstoff muß auch hier zur Bildung von Phenolen führen; aber es kommt hier mehr das eigentliche Phenol oder die Carbolsäure, $C_6H_5(OH)$, vor, während das Kresol und die anderen Homologen mehr zurücktreten und die Bioxybenzole, sowie ihre methylirten Derivate, ganz verschwinden.

Das Gesagte wird gut illustrirt durch eine Angabe (aus Kerl-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., VI, 1162), wonach Zwickauer Glanzkohle ganz verschiedene Producte ergab, je nachdem sie in eine Retorte gebracht und darin langsam zur Rothgluth erhitzt (a) oder aus einer glühenden Retorte rasch destillirt wurde (b):

	a.	b.
Koks	60	50
Wasser	10,7	7,7
Theer	12	10
Gas und Verlust . .	17,1	32,1

Der Theer von a. bestand aus Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin und

Kreosot, der von b. aus Benzol, Toluol, Naphtalin, Anthracen (jedenfalls neben schweren, dem Solaröl und Schmieröl entsprechenden Oelen) und viel Kreosot.

Behrens[1]) fand, daß der durch trockene Destillation von Steinkohle in den gewöhnlichen Chamotteretorten der Gasfabriken erhaltene Theer viel reicher an Benzol, Toluol, Naphtalin ꝛc. war, als der in Pauwels'schen Koksöfen aus denselben Kohlen erzeugte Theer. Letzterer ist specifisch leichter und enthält mehr flüssige, paraffinoide Kohlenwasserstoffe und weit mehr in Alkalien lösliche Körper, aber kaum irgend welche Carbolsäure. Wir werden späterhin die Unterschiede zwischen Theeren von verschiedenen, nicht zur Leuchtgasfabrikation dienenden Processen der Kohlendestillation im Einzelnen besprechen.

Auch rührt daher der Unterschied zwischen dem Theer der Holzgasfabriken und dem der Holzessigfabriken und der Kohlenmeiler. Der erstere, bei sehr hoher Temperatur erzeugt, ist schwarz, dünnflüssig, von einem dem Steinkohlentheer ähnlichen Geruche, und enthält viel eigentliches Phenol, daneben auch Benzol, Toluol, Naphtalin ꝛc. Der bei niedrigerer Temperatur gewonnene, namentlich der eigentliche Schweeltheer aus Meilern, enthält dagegen an Stelle des Phenols vorwiegend Kreosol und Guajacol, an Stelle des Naphtalins Paraffin; er zeigt eine hellere, braune Farbe und einen viel milderen Geruch.

Als weiteren Unterschied zwischen der Destillation bei hoher und niedriger Temperatur giebt man an, daß die stickstoffhaltigen Bestandtheile im ersteren Falle mehr Anilin und Amine der Fettreihe (Aethylamin, Propylamin, Amylamin), im zweiten Falle mehr Basen der Pyridinreihe, daneben Picolin, Lutidin, Viridin u. s. w. bilden. Genauere Untersuchungen hierüber scheinen noch zu fehlen.

Selbstverständlich hat man es nicht in der Hand, mit jedem hier einschlägigen Rohmateriale nur durch Veränderung der Destillationstemperatur die oben erwähnten Producte nach Belieben so oder so herzustellen. So war es z. B. lange Zeit zweifelhaft gewesen, ob man aus jüngeren Fossilien, also Torf, eigentlichen Braunkohlen, verschiedenen bituminösen Schiefern u. s. w., überhaupt durch directe Destillation Benzolkohlenwasserstoffe erhalten könne, und erst Heusler[2]) hat diese Frage definitiv gelöst, indem er aus dem zwischen 80 bis 93° übergehenden Destillate aus Braunkohlentheer 34 Proc. Benzol, und aus dem zwischen 100 bis 110° Uebergehenden 45 Proc. Toluol darstellte; außerdem fand er die höheren Homologen bis zum Cymol, Naphtalin, Thiophene, Ketone und Nitrite, ferner auch Naphtene. Schottisches Schieferöl dagegen enthält nur Spuren von Benzol und Toluol und gar kein Naphtalin. Trotzdem kann keinesfalls davon die Rede sein, Benzol oder andere Körper der aromatischen Reihe mit Vortheil fabrikmäßig aus Braunkohle darzustellen, ebensowenig wie es auf der anderen Seite gelingt, aus Steinkohlen bei niederer Temperatur mit Vortheil Photogen u. dergl. zu erzeugen[3]); denn Fälle wie der oben erwähnte

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 362. — [2]) Berl. Ber. 1892, S. 1665; 1895, S. 448. — [3]) Nach briefl. Auskunft von Prof. Dittmar (Glasgow) bestand vor 30 Jahren in der That in Manchester eine Fabrik, welche durch Destillation von Kohlen bei niederer Temperatur Oele von der Formel C_nH_{2n+2} darstellte. Aber dies war jedenfalls Cannelkohle, welche in jener Beziehung die Mitte zwischen eigentlichen Steinkohlen und jüngeren Fossilien hält.

der Zwickauer Kohle sind nicht maßgebend für die Fabrikpraxis, welche constatirt hat, daß selbst von der Braunkohle nur gewisse, helle, erdige Sorten, die eigentlichen „Schweelkohlen", sich zur Fabrikation von Beleuchtungsölen eignen. Aber wir werden uns überzeugen, daß es wenigstens in unserer Macht liegt, durch nachträgliche Ueberhitzung der fetten oder aliphatischen (paraffinartigen) Producte aus Braunkohlen und Petroleum dieselben großentheils in Gase und aromatische Körper zu spalten, und diesem Umstande ist jedenfalls die Leuchtkraft des Oelgases und des aus Petroleumrückständen erzeugten Gases im Wesentlichen zuzuschreiben.

Unsere nächste Aufgabe hat es nur mit der Behandlung der Steinkohle zu thun. Wir müssen hier festhalten, daß bei niedriger Temperatur weniger permanente Gase und mehr methylirte Derivate (Toluol, Xylol, höhere Phenole), bei höherer Temperatur mehr Gase, daneben mehr wirkliches Benzol, Naphtalin, Anthracen und weit mehr freier Kohlenstoff entstehen. Bei sehr hoher Temperatur wird die Tendenz zur völligen Dissociation immer größer und die Producte nähern sich immer mehr dem freien Kohlenstoff einerseits, dem freien Wasserstoff andererseits, ohne daß natürlich dieser Proceß bei den uns erreichbaren Temperaturen je bis zu diesem Ende selbst kommen könnte. Die Leiter der Gasfabriken sehen fast immer in erster Linie darauf, aus den Kohlen möglichst viel Gas herauszubekommen, und destilliren daher bei möglichst hoher Temperatur. Bis zu einem gewissen Grade ist dies auch vollkommen rationell und durch die Natur des jetzt allgemein angewendeten Retortenmateriales, der Chamotte, geradezu bedingt. Dieser Punkt scheint dann erreicht zu sein, wenn die Spaltung der fetten Körper möglichst weit gegangen ist, ohne daß doch schon eine erhebliche Ausscheidung von festem Kohlenstoff stattgefunden hätte. Ueber diesen Punkt hinaus wird man freilich noch mehr Gas bekommen, aber die Leuchtkraft desselben wird dann geringer werden; der Theer wird anfangs wohl etwas reicher an Anthracen, zugleich aber und noch mehr an Naphtalin und dem fast werthlosen Phenanthren, Pyren, Chrysen, Diphenyl u. s. w., und wird im Allgemeinen weniger werthvoll; endlich aber nimmt die Ausscheidung von freiem Kohlenstoff als Retortengraphit und im Theer sehr stark zu. Auch wird bei hoher Temperatur weniger Theer gebildet. In England arbeitet man gewöhnlich bei einer Temperatur von 1100°. Man müßte eigentlich feststellen, und zwar vermuthlich für jede Classe von Gaskohlen im Besonderen, bei welcher Temperatur man das Maximum an Leuchtkraft, wenn auch vielleicht in einem geringeren Volum Gas, concentrirt, und bei welcher man den Maximalgehalt an werthvollen Bestandtheilen: Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen, im Theer bekommt. Vermuthlich werden beide Maxima nicht zusammenfallen, und es wird dann eine Sache der geschäftlichen Calculation sein, ob es dienlicher ist, mehr auf das eine oder das andere hinzuarbeiten. Daß die Marktpreise der Theerproducte hierbei von wesentlichem Einflusse sind, liegt auf der Hand; ebenso, daß jede Preisverringerung des Gases das Zünglein der Wagschale nach der Seite des Theeres zu neigend machen wird.

Die Zusammensetzung des Steinkohlentheers war unbedingt eine ganz andere

in früherer Zeit, als man die Kohlen in gußeisernen Retorten, und daher bei viel niedrigerer Temperatur als die oben erwähnte, 1100°, sich auf Chamotteretorten beziehende, vergaste. Dieser höheren Temperatur steht allerdings die Wirkung des Exhaustors gegenüber, durch welche die Gase kürzere Zeit in Berührung mit den erhitzten Retortenwänden bleiben. Auch macht der Exhaustor den Theer dadurch dicker, daß er viel Kohlenstaub aus der Retorte mechanisch fortführt.

Ueber den Einfluß der Temperatur bei der Vergasung der Steinkohle auf die Beschaffenheit des Theers liegen mehrfache Untersuchungen vor. Nach L. T. Wright[1]) soll bei Steigerung der Temperatur die Menge des Theers ein wenig abnehmen, aber sein specifisches Gewicht zunehmen. Oberhalb einer gewissen, für jede Kohlensorte verschiedenen, Temperatur verhindern die durch Verstopfung von Röhren 2c. durch verdickten Theer entstehenden Unannehmlichkeiten die Durchführung des Gasfabrikationsprocesses. In den gewöhnlichen Gasfabriken ist die Temperatur schon jetzt eine so hohe, als dies bei der jetzigen Form des Gaserzeugungsapparates gut angeht, so daß an eine Verminderung der Theermenge durch Erhöhung der Hitze hier kaum gedacht werden kann.

Folgende Tabelle zeigt die Schwankungen in dem Volum und Gewicht von Theer (und Gas) bei der Destillation von Kohle bei sehr verschiedenen Temperaturen. Die Versuche wurden in Thonretorten und mit allen gewöhnlichen Fabrikationsapparaten ausgeführt. Der Ausdruck „Normaltemperatur" bedeutet die beste in der Praxis auf die Länge in einer Gasfabrik neueren Datums durchführbare Temperatur. Unter „sehr hoher Temperatur" ist eine solche verstanden, welche sich nur bei ganz besonders sorgfältiger Arbeit und auf kurze Zeit durchführen läßt.

Kohlensorte	Destillations-Temperatur	Kubikfuß Gas pro Tonne	Gallonen Theer pro Tonne	Specif. Gew. des Theers	Theer pr. Tonne Pf. engl. (à 0,453 kg)	Theer, Proc. der Kohle
Derbyshire Blackshale Nr. 1 . .	Sehr hoch	11 128	10,63	1,210	128,62	5,74
„ „ „ 1 . .	Normal	10 400	—	1,185	—	—
„ „ „ 1 . .	Sehr niedrig	7 856	11,50	1,145	131,67	5,88
„ „ „ 2 . .	Sehr hoch	11 190	12,01	1,207	144,96	6,47
„ „ „ 2 . .	Normal	10 400	—	1,185	—	—
„ „ „ 2 . .	Sehr niedrig	7 562	14,38	1,136	163,35	7,29
Notts Top Hard Cannel . . .	Normal	9 852	21,32	1,147	244,54	10,92
„ „ „ „ . . .	Sehr niedrig	7 125	23,81	1,116	265,72	11,86

Später vergaste derselbe Forscher[2]) Derbyshire Silkstone-Kohle von der Zusammensetzung: C = 75,71, H = 6,27, S = 1,72, N = 1,72, O = 11,59, Asche = 2,99 Proc. mit folgendem Resultat: Bei etwa 800° er-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 559; Journ. f. Gasbel. 1888, S. 507. — [2]) Journ. of Gaslighting 1888, p. 169; Journ. f. Gasbel. 1889, S. 201.

gaben 100 kg Kohle: 64,75 kg Koks, 6,43 Liter Theer vom specifischen Gewicht 1,0 mit einem Gehalt an freiem Kohlenstoff (Ruß) von etwa 15 Proc.

Bei etwa 1100° betrug die Ausbeute: 64,16 kg Koks, 5,37 Liter Theer vom specifischen Gewicht 1,207 und etwa 25 bis 30 Proc. Rußgehalt.

Bei anderen Versuchen stellte Wright[1]) die Zusammensetzung des Theers näher fest, welcher aus ein und derselben Kohle bei verschiedenen Vergasungstemperaturen resultirte. Die Kohle hatte die Zusammensetzung: C = 81,92, H = 5,39, N = 1,28, S = 1,97, O = 6,88, Asche = 2,56 Proc. Die in Betracht kommenden Temperaturen fielen zwischen 600 und 800°, sind aber für die einzelnen Fälle nicht näher angegeben; aber das Anwachsen derselben ist aus der erzielten Gasausbeute deutlich ersichtlich:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gasausbeute pro 1 t Kohle	186,88	202,78	250,64	286,18	329,49
Specifisches Gewicht des Theers . .	1,086	1,102	1,140	1,154	1,206
Zusammensetzung des Theers:	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Ammoniakwasser	1,20	1,03	1,04	1,05	0,383
Rohnaphta	9,17	9,05	3,73	3,45	0,995
Leichte Oele	10,50	7,46	4,47	2,59	0,567
Kreosotöl	26,45	25,83	27,29	27,33	19,440
Anthracenöl	20,32	15,57	18,13	13,77	12,280
Pech	28,89	36,80	41,80	47,67	64,080

Sonach fiel der Gehalt des Theers an Naphta und leichten Oelen mit steigender Temperatur von etwa 20 Proc. auf 1,5 Proc., während der Pechgehalt von 29 Proc. auf 64 Proc. stieg. Auch der Gehalt der entfallenden Rohnaphta an Benzolkohlenwasserstoffen (Fraction bis 100°) und Phenolen fiel, wie Wright's genauere Untersuchung erweist, mit steigender Temperatur, während der Naphtalingehalt anwuchs. Paraffine (flüssige) fanden sich in der Rohnaphta der leichten Theere bis zu 5,0 Vol.-Proc., während der schwerste Theer eine Naphta lieferte, welche davon nur 1,0 Vol.-Proc. enthielt. Anthracen scheint sich bei einer mittleren Vergasungstemperatur am reichlichsten zu bilden; der Theer von 1,140 spec. Gewicht enthielt davon 0,370 Proc., während die leichteren und schwereren Theere, entsprechend der Ab- oder Zunahme der Temperatur, einen geringeren Gehalt an Anthracen aufzuweisen haben.

Diese Resultate stehen in gutem Einklange mit den Erfahrungen der Theerdestillateure[2]), welche einen Gastheer aus kleineren Gasanstalten, die mit Unterfeuerung arbeiten, einem solchen aus größeren, mit Generatorfeuerung arbeitenden Anstalten für die Destillation vorziehen.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 59; Journ. f. Gasbel. 1888, S. 273 und 507. — [2]) Vergl. Kraemer, Journ. f. Gasbel. 1887, S. 849.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Wright theilt auch Watson Smith[1]) Beobachtungen mit, namentlich mit Rücksicht auf die durch höhere Temperatur begünstigte Bildung von Naphtalin. Er zeigt, daß mit dem Naphtalin auch das Anthracen zunimmt und sich dann schon zum Theil im Kreosotöl, d. h. den vor dem Anthracenöl übergehenden, weniger hoch siedenden Antheilen findet. Bei diesen, unter sehr hoher Destillationstemperatur gewonnenen Theeren erscheint auch umgekehrt die Carbolsäure nicht nur im Mittelöl, sondern auch im Schweröl und wird vortheilhaft daraus gewonnen, wie schon das Patent von Lowe[2]) vom Jahre 1872 angiebt.

Ueber den Einfluß, welchen die Form der Gasretorten und Ableitungsröhren auf die Qualität des Theers hat, liegen Angaben von Hayes[3]) vor. Wenn man die Form der Gasretorten so abändert, daß die flüchtigen Producte aus ihrer heißesten Stelle durch ein enges Rohr abgehen müssen, so bekomme man nur wenig schweres Oel und viel mehr leichte Oele; der Koks werde viel compacter und härter. Schon geringe Modificationen in der Weite der Röhre haben Einfluß auf die Natur der Producte.

Diese Erscheinung hängt offenbar mit dem Einfluß des Gasdrucks in der Retorte auf die Natur der Destillationsproducte der Steinkohle zusammen und hat daher mit der Form der Retorte als solcher nichts zu thun. Höherer Druck in der Retorte, der ja durch die Verengerung des Abzugsrohres noch begünstigt wird, läßt das Gas nicht so rasch aus derselben entweichen; er verursacht daher eine längere Berührung desselben mit den glühenden Retortenwänden, wodurch eine weitere, secundäre Zersetzung herbeigeführt wird, welche durch die Ausscheidung von Graphit an den Retortenwänden und von Ruß in den flüssigen Destillationsproducten gekennzeichnet wird. Der dadurch bedingten Verschlechterung der Qualität des Gases hat man bekanntlich durch Einschaltung von Exhaustoren vorgebeugt.

Daß die Verschiedenheit in den Kohlensorten das Ausbringen an werthvollen Bestandtheilen aus dem Theer beeinflußt, versteht sich von selbst. So geben Kohlen von Newcastle einen an Naphtalin und Anthracen reichen Theer; solche von Wigan einen an Benzol und Phenol reichen. Von den deutschen Kohlen giebt die schlesische viel besseren Theer als die westphälische. Namentlich ist es für die Qualität des Theers äußerst schädlich, wenn die Gasanstalten der Gaskohle zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases noch Boghead-schiefer oder ähnliche Körper zusetzen. In diesem Falle ist es eben nicht möglich, selbst bei der höchsten hier anwendbaren Temperatur, Beimischung von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe zum Theer in größerer Menge zu vermeiden. Dem Benzol und Toluol werden die einfacheren, ligroinartigen Körper, dem Anthracen die Paraffine beigemengt sein, und da nun die einzigen hier anwendbaren Trennungsmethoden, nämlich fractionirte Destillation und Krystallisation, im Stiche lassen, so entstehen große Uebelstände, was dahin führt, daß

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, p. 950. — [2]) Engl. Pat. 3005, 1872. — [3]) Silliman's Amer. Journ. March 1859.

viele Theerdestillationen einen Theer gar nicht mehr ankaufen wollen, wenn der Gaskohle mehr als 5 Proc. Boghead beigemischt sind.

Neben Paraffinen giebt Bogheadtheer vorwiegend Toluol und Naphtalin, aber sehr wenig Benzol und Anthracen.

Uebrigens ist das eigentliche Bogheadmineral (von Torbane-Hill) schon so gut wie ganz erschöpft und kommt wohl nur wenig mehr im Handel vor; dagegen finden sich in diesem unter demselben Namen andere bituminöse Schiefer von weit geringerem Werthe. Der hieraus gewonnene „shale-spirit" enthält nach Watson Smith[1]) nicht unerhebliche Mengen von Benzol und Toluol neben den Paraffinen.

Durch gütige Vermittelung von Herrn Prof. Dittmar ist uns folgende Auskunft über den Theer aus Cannelkohlen, Boghead u. s. w. zugekommen, herstammend von Dr. Ronalds, einem bedeutenden Theerdestillateur in Schottland.

In Edinburgh und Leith, sowie an den meisten anderen Orten in Schottland wurde alles Gas ausschließlich aus schottischen Cannelkohlen gemacht, bis zu der Kohlentheuerung in den Jahren 1871 bis 1873, wo viele Gesellschaften anfingen, gewöhnliche „Splintkohle" anzuwenden, und einige selbst versuchten, bituminöse Schiefer und Kohle zu mischen. Solche Schiefer („shale") geben wenig oder gar keinen Theer und die Naphta (d. i. das mit Wasserdämpfen erhaltene Destillat), wenn solche überhaupt vorhanden ist, ähnelt derjenigen von Boghead, d. h. sie enthält wesentlich Methankörper (Paraffine). Der aus den verschiedenen Arten von Cannelkohle (Lismahago, Marquis of Lothian, Arnichan, Benhar, Walleford u. s. w.) erhaltene Theer ist jetzt von ganz anderer Beschaffenheit als vor 30 Jahren, wo die Gasfabriken bei niedrigerer Temperatur arbeiteten. Man erhielt damals durch Destillation mit Dampf aus dem Theer bis zu 8 Proc. Naphta, enthaltend Benzol und dessen Homologe. Dieses Quantum nahm allmälig in dem Maße ab, als die Gasfabriken bei höherer Temperatur arbeiteten, und war vor einigen Jahren auf ungefähr 3 Proc. gesunken. Die Naphta von schottischem Theer war stets reich an Toluol und enthielt weniger Benzol als die von bituminöser Steinkohle. Dieser Theer enthält wenig Naphtalin und so wenig Anthracen, daß es gar nicht lohnt, auf dieses zu arbeiten. Zugleich kommt darin eine erhebliche Menge von Paraffinen vor, meist von niedrigem Schmelzpunkt und unbekannten Eigenschaften. Naphtalin und Paraffin scheinen zusammen vorzukommen; wo man viel von dem einen findet, ist das andere fast stets ebenfalls vertreten.

Dieser Ansicht von Ronald's stehen die Erfahrungen Kraemer's gegenüber, nach welchen festes Paraffin im Theer nur dann vorkommt, wenn den Steinkohlen Plattenkohle, Cannelkohle u. dergl. zugesetzt worden ist. Das gleichzeitige Vorkommen von Naphtalin und Paraffin erklärt sich daraus, daß die viel Naphtalin gebenden Kohlen in der Regel der Aufbesserung durch Zusatz von Paraffinkohlen bedürfen. Irgend welche Beziehungen zwischen dem Naphtalin und Paraffin dieser Theere bestehen daher nicht.

---

[1]) Privat-Mittheilung.

Aus Cannelkohle kann man also nicht nur viel, sondern auch ganz brauchbaren Theer gewinnen; aber wenn Schiefer (shale) oder Boghead oder ähnliche Halbkohlen mit Cannel oder bituminöser Kohle gemengt werden, ist das leichte Oel eine Mischung von Benzolkörpern und von Methanderivaten, welche sehr schwer zu trennen sind; die Benzole daraus haben daher einen verhältnißmäßig sehr geringen Handelswerth. Das Bogheadmineral, welches übrigens nahezu erschöpft ist, wird in Schottland, wo man eben gute Gaskohlen hat, schon längst nicht mehr zur Gasbereitung verwendet, wird dagegen auf dem Continent zur Anreicherung des Gases von armen Kohlen gebraucht. — Die Cannelkohle von Wigan giebt einen Theer, aus dem man Benzole, Naphtalin und Anthracen gewinnt (dies erhellt auch aus den später zu findenden Angaben von Watson Smith).

Eine specielle Untersuchung von Bunte[1]) bezieht sich auf den Einfluß der Qualität der Kohle auf die Menge des bei der Destillation erzeugten Gases, Theers und Ammoniaks. Wir ziehen daraus die folgenden Angaben aus. Die fünf untersuchten Kohlensorten hatten folgende Zusammensetzung:

Herkunft der Kohle	Totalzusammensetzung					Zusammensetzung der organ. Substanz		
	C	H	O+N u. S	Wasser	Asche	C	H	O+N u. S
Westphalen (Consolidation) . .	78,94	5,22	7,59	1,64	6,62	86,04	5,69	8,27
Saar (Heinitz I.)	77,18	4,97	9,27	2,00	6,48	84,44	5,43	10,13
Böhmen (Thurn und Taxis) .	71,97	5,36	10,18	5,61	6,88	82,25	6,12	11,64
Sachsen (Zwickau)	68,75	4,91	11,05	7,79	7,50	81,16	5,80	13,04
Böhmische Cannelkohle (Pilsen)	67,41	5,98	8,87	3,33	14,43	81,95	7,27	10,78

Diese Kohlen wurden in einer gewöhnlichen Gasretorte destillirt, mit specieller Condensationsvorrichtung für Experimentalzwecke, aber sonst ganz unter normalen Fabrikationsbedingungen. Hierbei ergaben sie, als Durchschnitt einer Anzahl von Versuchen, pro 100 kg Kohle folgende Producte:

Herkunft	Koks	Gas				Temperatur der Retorten	Theer	Gaswasser	Verlust
	kg	kg	cbm	Kubikfuß pro t	Leuchtkraft Kerzen		kg	kg	kg
Westphalen . .	71,4	16,95	30,33	11 899	11,15	1360—1385°	4,09	4,44	3,12
Saar	68,3	17,71	30,18	11 835	10,27	1205—1290	5,33	6,90	1,76
Böhmen	63,3	18,52	28,47	10 221	10,20	1240—1350	5,79	9,06	3,33
Zwickau	62,7	15,81	25,46	9 140	10,59	1180—1240	5,22	11,89	4,38
Böhm. Cannel .	56,3	25,72	30,38	11 916	18,17	1180—1350	8,81	6,45	2,72

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung 1886.

Hiernach scheint die Menge des Theers mit dem Sauerstoffgehalt der Kohlen zu wachsen, außer in dem selbstredend abweichenden Falle der Cannelkohle. Die Zunahme des Gaswassers ist in derselben Richtung, doch beweist dies nichts, da weder die Stärke des Gaswassers, noch der Stickstoffgehalt der Kohlen angegeben wird.

Bunte's Resultate werden bestätigt durch die noch ausgedehnteren (1012) Versuche, welche die Pariser Gasgesellschaft in den Jahren 1874 bis 1884 mit 59 Kohlensorten im Großen hat anstellen lassen, und welche im Journal de l'éclairage au gaz, Juli 1886, mitgetheilt werden [1]). Der daraus gezogene Schluß war: „Je größer der Sauerstoffgehalt der Kohle, um so größer ist die Menge des Theers und Ammoniakwassers, auch die des in der Rohkohle enthaltenen hygroskopischen Wassers; dagegen vermindert sich mit zunehmendem Sauerstoffgehalte die Ausbeute an Koks und Gas."

In Bezug auf den Sauerstoffgehalt verschiedener Kohlensorten und dessen Einfluß auf die Eigenschaften der Kohle sowie der daraus zu gewinnenden Producte vergleiche man auch die erschöpfende und viel Neues (jedoch weniger in unserem Gebiete als für die Koksfabrikation) bringende Behandlung dieses Gegenstandes in Muck's Steinkohlenchemie (Leipzig 1891).

Die Gesammtausbeute an Theer aus der Steinkohle kann man im Durchschnitt auf 5 Gewichtsprocente anschlagen. Wanklyn [2]) giebt folgende Zahlen als Ausbeute von einer Tonne Newcastler Backkohle = 2240 Pfund:

	Pfund	Procent
10 000 Kubikfuß Gas . . .	380	17,0
10 Gallonen Theer	115	5,1
Unverdünntes Gaswasser [3]) . .	177	7,9
Koks	1568	70,0
	2240	100,0

Genaue Zahlen über die Ausbeute an Theer aus Londoner und anderen englischen Gasfabriken sind S. 24 angeführt worden.

Nach Wurtz [4]) giebt die Kohle von St. Etienne nur 4 Proc. eines armen Theeres, die von Anzin und Mons dagegen 6,73 Proc., und „preußische" Kohle bis 7 Proc. reichen Theer. Von den deutschen Kohlensorten geben die oberschlesischen den besten, die westphälischen den geringwerthigsten Theer.

Folgende Tabelle [5]) wird die Ausbeute an Theer, zugleich mit derjenigen an anderen Producten, aus verschiedenen Kohlensorten klar machen.

---

[1]) Im Auszuge Dingler's Journ. 262, 141. — [2]) Gas Engineer's Chemical Manual, p. 5. — [3]) D. i. nicht mit Wasser aus den Waschern vermischt. — [4]) Dictionn. de Chimie I, p. 1631. — [5]) Nach Muspratt-Stohmann's Chemie, 3. Aufl. IV, S. 624.

1 Ton (1016 kg) à 2240 Pfund englisch ergiebt	Gas		Koks	Theer	Ammoniakwasser	Verlust
	Kubikfuß (=0,028 cbm)	Pfund (=0,4535 kg)	Pfund	Pfund	Pfund	
Boghead Cannel	13 334	—	715	733,3	—	—
Newcastle	9 833	—	1426	98,3	60	—
Wigan Cannel	10 850	—	1332	218,3	161,6	—
Lochgelly	8 331	—	1245	225	340	—
7/8 desgl. + 1/8 Boghead .	9 055	—	1200	400	170	—
9/10 „ + 1/10 „ .	9 050	—	1205	335	290	—
11/12 „ + 1/12 „ .	9 750	—	1240	227	270	—
Pelton Main (Durham) .	9 500	—	1540	112,5	112,5	—
3/4 desgl. + 1/4 Boghead .	12 800	—	1366	206,6	116,6	—
Lismahago Cannel I. . .	11 681	461	1091	594	4,5	87,5
desgl. II. . .	9 878	483,5	1064	603	4,5	85
Ramsay's Newcastle Cannel	9 016	410	1435	295	6,7	93,3
Derbyshire deep seam . .	9 400	300	1335	219	179	207
Wemyß Cannel I.	10 976	551	1124,5	224	—	340
desgl. II.	10 192	528	1188	197	—	327
Wigan Cannel	9 408	338	1326	250	—	326

Im Durchschnitt soll man nach derselben Quelle (S. 623) erhalten:

	Theer	Ammoniakwasser
Ueberhaupt	4 bis 6 Proc.	6 bis 10 Proc.
Aus englischen Kohlen	4 „ 5 „	6 Proc. von 1 bis 8° Bé.
Aus schlesischen Kohlen	5 „ 6 „	9 „

Bunte[1]) konnte bei seinen Vergasungsversuchen mit verschiedenen Kohlensorten folgende Ausbeuten an Gastheer und Gaswasser feststellen:

	Theer Proc.	Gaswasser Proc.	Zusammen Proc.
Westphälische Kohle	4,09	4,44	8,53
Saarkohle	5,33	6,90	12,23
Böhmische Schwarzkohle . .	5,79	9,06	14,85
Zwickauer Kohle	5,22	11,89	17,11
Plattenkohle (Pilsen) . . .	8,81	6,45	15,26

[1]) Journ. f. Gasbel. 1886, S. 595.

Folgende Tabelle[1]) giebt die Resultate von 67 deutschen Gasanstalten aus dem Betriebsjahre 1891/92 mit eigentlichen Gaskohlen unter Ausschluß von Zusatzkohlen:

100 kg Kohlen geben	Gas cbm	Koks kg	Theer kg
Westphälische Kohlen . . .	24,8—31,9	59,1—76,0	3,4—5,5
	28,6	66,0	4,4
Saarbrücker Kohlen	26,1—31,3	60,0—71,0	4,8—6,9
	29,5	64,9	5,9
Schlesische Kohlen	24,9—31,2	59,5—74,1	3,8—6,0
	28,3	65,9	4,9
Zwickauer Kohlen	26,4—29,5	54,2—57,6	4,7—6,3
	27,64	55,3	5,6
Englische Kohlen	26,4—30,8	64,7—73,1	4,0—5,9
	28,6	68,5	4,8

Vorschläge zur Vergrößerung der Menge oder Verbesserung der Qualität des Theers bei der Leuchtgasfabrikation.

Wir haben oben gesehen, daß sowohl die Quantität als auch die Qualität des Theers verschieden sind je nach der Beschaffenheit der Kohle und der Destillationstemperatur, jedenfalls auch nach dem in der Retorte herrschenden Drucke und der Schnelligkeit, mit der die Gase entwickelt und aus der Retorte abgeführt werden. Alle diese Bedingungen müssen aber in erster Linie dem Ziele der Leuchtgasfabrikation angepaßt werden; das heißt, man muß suchen, so viel und so gutes Gas wie möglich zu bekommen, wobei der Theer herauskommt, wie es gehen mag. So war es selbst zu der Zeit, als die Nebenproducte beinahe die ganzen Kosten bezahlten, und jetzt, wo Theer und Ammoniak so stark entwerthet sind, kann es durchaus nicht anders sein. Immerhin ist es vielleicht thunlich, gewisse Verfahren einzuführen, durch welche die Ausbeute an Theer und dessen Qualität verbessert werden, und die folgenden Vorschläge sind in dieser Hinsicht gemacht worden.

H. Aitken (Engl. P. 4644, 1883) glaubt, daß die große Menge Feuchtigkeit in gewissen Arten Kohle, Schiefer und Braunkohle (eigentliche Steinkohle enthält nicht viel Feuchtigkeit) den Koks zu porös und leicht macht und zu viel davon mechanisch mit fortreißt. Er trocknet daher die Kohle in einem Thurme durch Einsaugen oder Durchblasen von heißer Luft oder heißen

[1]) Muspratt-Stohmann's Chemie, 4. Aufl. V, S. 319.

Feuergasen. Die so behandelte Kohle soll viel dichteren und schwereren Koks, mehr Gas und mehr Benzol enthaltenden Theer geben. (Wenn auch dieses Verfahren vielleicht bei sehr feuchten Materialien gute Resultate geben mag, so würde es doch sicher für die meisten gewöhnlichen Fälle zu theuer sein.)

Ein Pariser, N. A. Hélouis, augenscheinlich begeistert durch das Studium der Untersuchungen von Berthelot und anderen großen Chemikern, aber ohne viel Rücksicht zu nehmen auf gewöhnliche technische Praxis, entnahm ein Engl. P. 5142, 1883 auf ein Verfahren, basirend auf der „rationellen und permanenten Erzeugung von Acetylen". Man soll dies erreichen 1. durch eine bestimmte, nie die Rothgluth überschreitende [!] Temperatur in den Retorten; 2. durch die permanente Wirkung eines Stromes von überhitztem Gas und Wasserdampf, welcher während der ganzen Destillationszeit in die Retorten eingeleitet wird; 3. dadurch, daß man einen Druck von nur $^1/_5$ Atmosphäre in den Retorten unterhält. Auf diesem Wege soll Acetylen, der (hypothetische) Erzeuger des Benzols, fortwährend gebildet werden, während das Benzol selbst vor der Condensation zu complicirteren Carbureten, welche weniger werthvolle Schweröle bilden, bewahrt wird.

Heußer (D. R.-P. 24 758), ebenfalls ausgehend von rein theoretischen Betrachtungen über die „condensirende" Wirkung der Säuren, des Chlorzinks u. s. w., glaubt im Stande zu sein, nach Belieben Kohlenwasserstoffe von niedrigerem Siedepunkte zu erhalten, indem er Chlor und Chlorwasserstoffgas in die Gasretorten einführt und höher siedende Kohlenwasserstoffe durch Mischen der Kohle mit Chlorzink, mit oder ohne Beimischung von Theer oder Theerölen, gleichfalls unter Einleiten von Salzsäuredampf in die Retorten während der trockenen Destillation. Es scheint unnöthig, dieses Verfahren zu kritisiren.

Byrom, Wigan u. Bennet (Engl. P. 3736, 1884) wollen die verschiedenen Destillationsproducte aus der Retorte entfernen, ehe sie sich mit einander vermischen, um die Kosten des Umdestillirens zu vermeiden. Dies soll dadurch geschehen, daß man die Retorte auf ihrem höchsten Punkte mit einer Anzahl von Oeffnungen versieht, deren jede mit einem nach unten gewendeten Knierohr versehen ist, welche Röhren genügend lang zur Condensation der Flüssigkeit sind; die Gase werden durch einen Exhaustor abgesaugt. — Wenn dieser Vorschlag überhaupt durchführbar wäre, so würde er augenscheinlich mehr für die Destillation von Schiefer oder Braunkohle auf Paraffinöl, als auf die von Steinkohle zur Leuchtgasdarstellung passen.

Kunath[1]) erblickt die Ursache des Dickwerdens von Theer nicht nur in der Gegenwart von mechanisch mit dem Gas übergerissenem Kohlenstaub, sondern besonders auch in einer localen Ueberhitzung des Gases. Man soll dünneren Theer erhalten, wenn man die Retorten mit möglichst viel Kohlen beschickt und auf diesem Wege den Gasraum und die Berührungsfläche verkleinert.

J. Young (Engl. P. 14 840, 1886) will der Kohle vor der Vergasung Kochsalz zusetzen, dessen Menge sich im Allgemeinen nach der Zusammensetzung

[1]) Chem.-Ztg. 1885, 1893.

der Kohle richtet und in den meisten Fällen vier Pfund auf eine Tonne Kohle betragen soll. Dadurch soll angeblich die Qualität des Koks verbessert, die Reinigung des Leuchtgases erleichtert und die Ausbeute an Leuchtgas, Theer und Ammoniak erhöht werden.

Dvorkovich[1]) hält das gegenwärtige Verfahren der Leuchtgasfabrikation für irrationell. Man sollte vielmehr die Vergasung der Kohle bei niedriger Temperatur und zwar in einer Atmosphäre von inertem Gas (Kohlenoxyd oder Wasserstoff) vornehmen, wobei eine Menge von „Kohlenölen" übergehen, die den Petrolrückständen analog sind und die man dann durch Ueberhitzung in mehr Leuchtgas und aromatische Kohlenwasserstoffe spalten solle, ähnlich dem Verfahren von Letny und Ragosine, welches später beschrieben wird.

Weiterhin werden wir noch verschiedenen anderen Versuchen zur Verbesserung der Qualität des Theers oder Vermehrung der Menge seiner werthvolleren Bestandtheile durch eigenthümliche Behandlung in den Gasretorten oder später begegnen.

Vorschläge zur Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Kohle oder Kohlengas ohne Rücksicht auf den Leuchtwerth des Gases.

Einige der hier zu beschreibenden Verfahren gehen davon aus, die Kohle von vornherein in einer zur Gewinnung von mehr Benzol ꝛc. tauglichen Weise zu behandeln; andere davon, dem nach gewöhnlicher Weise fabricirten Leuchtgase durch besondere Behandlung die darin in Dunstform suspendirten oder geradezu als Dampf darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe zu entziehen.

Es giebt einige ältere Vorschläge zur Destillation von Steinkohlen speciell für Theerdarstellung (Barlow 1862 u. A. m.). Thenius[2]) schlug schon vor vielen Jahren die Anwendung von überhitztem Wasserdampf zu diesem Zwecke vor. Wir werden indessen wesentlich die neueren in dieser Richtung gemachten Erfindungen behandeln.

Gewinnung der im Leuchtgase suspendirt enthaltenen Theerbestandtheile.

Gewöhnliches Leuchtgas enthält stets ziemlich viel Theerbestandtheile in Form feinster Tröpfchen oder auch als wirkliche Dämpfe. Zum Theil verdichten sich diese schon von selbst in den Gasleitungen, und werden sowohl in den Gasfabriken selbst als in den „Siphons" der Stadtleitungen als Oele oder als Ausscheidungen von festem Naphtalin wahrgenommen. Diese Oele sind von Gasch[3]) untersucht worden; es destillirten über 3 bis 6 Vol.-Proc. bis 100°, 5 bis 8 Proc. von 100 bis 130°, 5 bis 15 Proc. von 130 bis 150°, 19 bis 36 Proc. von 150 bis 180°, im Ganzen bis zum Auftreten von

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 403. — [2]) Wagner's Jahresber. 1865, S. 738. — [3]) Journ. f. Gasbeleucht. 1873, S. 65; Wagner's Jahresber. 1873, S. 914.

Naphtalin 47 bis 76 Proc. Sie enthalten zahlreiche Schwefelverbindungen, die unter 100° siedenden Schwefelkohlenstoff, darüber wahrscheinlich Mercaptane. Eine genauere Untersuchung dieser Oele, welche wohl bis jetzt nirgends systematisch gesammelt werden, steht noch aus.

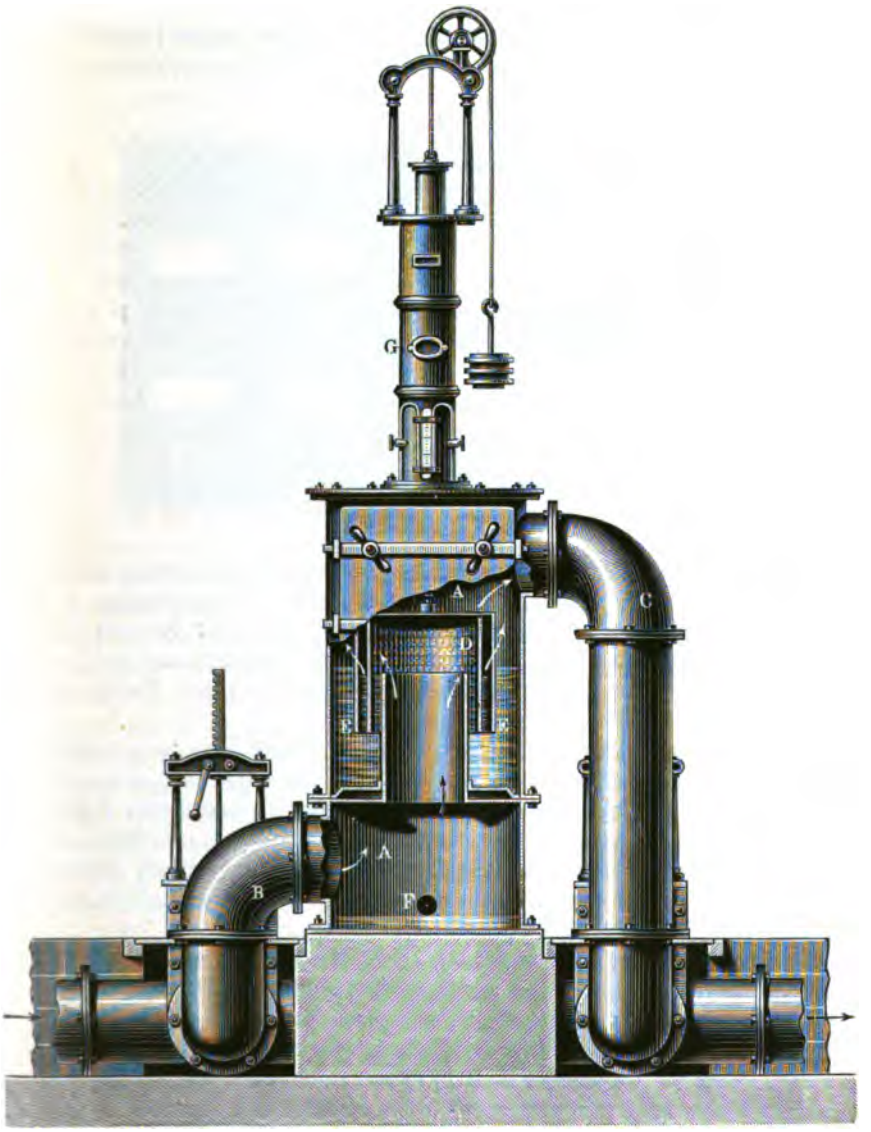
Sehr erheblich läßt sich aber die Menge des Theers steigern, wenn man die zu seiner Abscheidung nicht genügende Wirkung der Luftcondensation und der Koks-Scrubber durch Apparate verstärkt, welche vollkommener als die letzteren fungiren. Ein solcher Apparat ist derjenige von Pelouze und Audouin [1]), welcher mit großem Erfolge in Paris arbeitet; daß ihnen übrigens das Verdienst der ersten Erfindung durchaus nicht zukommt, hat Colladon [2]) überzeugend nachgewiesen. Das Princip des Verfahrens basirt darauf, daß durch bloße Abkühlung unmöglich aller Theer condensirt werden könne, weil derselbe in Form höchst feiner, flüssiger Tröpfchen in dem Gase mechanisch suspendirt bleibt. Ein Theil derselben wird in den Koks-Scrubbern, aber nur sehr unvollständig, zurückgehalten. Ganz anders verhält es sich, wenn man das Gas durch enge Oeffnungen ausströmen läßt, denen gegenüber breite Flächen placirt sind, über welche sich das ausgeströmte Gas wieder ausbreiten muß. Die feinen, flüssigen Theilchen kommen dadurch sowohl unter einander als auch mit festen Körpern weit mehr in Berührung, sammeln sich in größeren Tropfen und werden so zurückgehalten. Die Ausführung dieses Princips wird durch Fig. 2 (a. f. S.) erläutert. Das Gas muß durch ein Gefäß *A* passiren, in welches es durch das Rohr *B* einströmt und welches es durch *C* wieder verläßt. Im Inneren von *A* befindet sich eine cylindrische Glocke *D*, der eigentliche Reinigungsapparat, welche in dem hydraulischen Theerverschlusse *E* schwimmt, so daß das Gas aus *B* nur durch die durchlöcherten Wände von *D* nach *C* gelangen kann. Der Mantel von *D* besteht aus drei concentrischen, je $1^1/_2$ mm von einander im Lichten entfernten Messingplatten, welche von vielen Löchern durchbohrt sind. Die Löcher *aa* (siehe Fig. 3) sind $1^1/_2$ mm weit, in je drei Reihen angeordnet und so gegen einander versetzt, daß die Gasstrahlen, welche durch die Löcher der innersten Platte strömen, auf massive Stellen der zweiten Platte treffen, dort abgelenkt werden und durch die Löcher der zweiten Platte strömend wiederum auf volle Stellen der dritten Platte treffen, aus welcher sie endlich in den oberen Raum von *B* entweichen können. Da sich übrigens herausgestellt hat, daß sich die Löcher namentlich der zweiten Platte leicht durch Theer verstopfen, so hat man, wie Fig. 3 zeigt, in letzterer die engen Löcher *a* durch größere, rechteckige Oeffnungen *b* ersetzt; auch hat man zuweilen die Löcher durch verticale, sich weniger leicht verstopfende Schlitze zu ersetzen gesucht. Der sich durch den Stoß an den Platten condensirende Theer fließt in das Theerbad *E*, läuft dort über und bei *F* ab. Da man natürlich in dem Apparate

---

[1]) Compt. rend. 76, 264, 928; Dingl. Journ. 209, 307; Wagner's Jahresber. 1873, S. 887, 920; Journ. f. Gasbel. 1873, S. 363; Neuere Gestalt des Apparates in Wurtz, Mat. color. p. 20; Schilling, Handb. der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl. (1879), S. 338; Chemiker-Zeitung 1880, S. 130. — [2]) Compt. rend. 77, 819; Wagner's Jahresber. 1873, S. 888.

einen gewissen Druckverlust erleidet, so muß man das vorher gut abgekühlte Gas unter einem gewissen Ueberdrucke (40 bis 45 mm) durchströmen lassen,

Fig. 2.

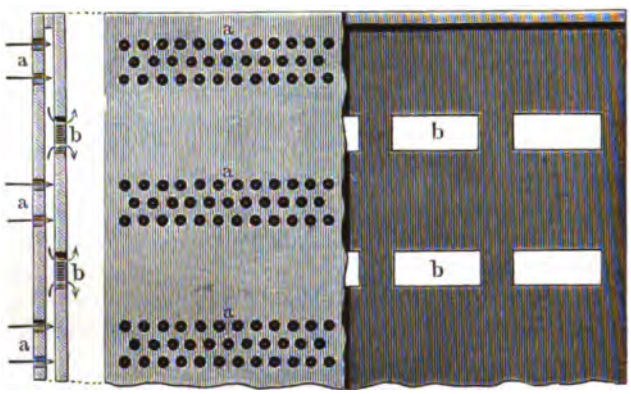


welcher durch den belasteten Regulator *G* selbstthätig constant erhalten wird. Im Jahre 1876 hatte man in Paris acht solcher Condensatoren im Betriebe und erhielt dort zu Ternes aus je 1000 cbm sehr gut abgekühltem Gase noch

9 kg Theer, zu La Villette aus je 1000 cbm weniger gut gekühltem Gase sogar 72 kg Theer und 16 Liter Gaswasser mit 80 g Ammoniak im Liter. Der Theer ist viel leichter als der gewöhnliche, und enthält statt 3 bis 5 Proc. Leichtöle deren 20 Proc.

Der Apparat von Pelouze und Audouin wird in vielen französischen Gasfabriken angewendet und ist auch in Deutschland mit Erfolg versucht worden,

Fig. 3.



hat aber nach Schilling nicht eigentlich in die Praxis eindringen können. Sein Princip ist gewiß richtig, und der Effect ein ganz überraschender; aber die praktische Schwierigkeit der leichten Verstopfung der Löcher ist noch nicht ganz beseitigt, und es ist doch wohl fraglich, ob die Mehrausbeute an Theer nicht durch die sicher eintretende Einbuße an Leuchtkraft des Gases aufgewogen wird.

Ein dem Apparate von Pelouze und Audouin im Princip ganz ähnlicher ist derjenige von Fr. Lux (D. R.-P. 40 897). Er besteht aus einem geschlossenen, mit stehend angeordneten Wellblechen derartig ausgesetzten Kasten, daß die einander zunächst stehenden Wellbleche je eine aus einer Reihe von Abtheilungen bestehende Kammer bilden, welche zwischen je zwei auf einander folgenden Stellen des engsten Querschnittes mit, die Kammerwandungen nicht berührenden, Anprallflächen ausgesetzt werden kann.

Gleichfalls auf demselben Princip beruht der Apparat von Servier[1]), welcher aus einem verticalen, aus vier Stabreihen bestehenden Rechen zusammengesetzt ist. Die einzelnen Stabreihen sind gegen einander versetzt, so daß auf je eine freie Fläche der ersten Reihe ein Stab der folgenden Reihe kommt, und so weiter. Man hat dem Apparat die Construction eines Absperrschiebers gegeben, um den Rechen mehr oder weniger tief in den abschließenden Theer des Kastens eintauchen und die nothwendige Drucksteigerung von 25 bis 28 mm hervorbringen zu können.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1880, S. 639.

Um die Wirksamkeit solcher Apparate zu erhöhen, hat man mit der Stoßwirkung gleichzeitig eine Waschung des Gases mit Wasser combinirt. Derartige Apparate, die man Theerwäscher nennt, sind von Chevalet[1]), Fleischhauer[2]), Schumann u. Küchler[3]) und Drory[4]) construirt und in die Gastechnik eingeführt worden. Wir können von ihrer Beschreibung um so eher absehen, als sie ja im Großen und Ganzen die oben ausführlicher entwickelte Idee von Pelouze und Audouin fructificiren und für den Gegenstand, welcher den Inhalt dieses Werkes bildet, von mehr untergeordneter Bedeutung sind. Erwähnen wollen wir nur, daß diese Apparate gleichzeitig eine weitere Reinigung des Gases von Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bezwecken. In wie weit dieser Zweck erreicht wird, geht aus einer Angabe von Drehschmidt[5]) hervor, welcher mit einem Drory'schen Apparate den Gehalt des gereinigten Leuchtgases an Theer um 93 Proc. und an Ammoniak um 21,8 Proc. herabzudrücken vermochte; Leybold[6]) erzielte mit einem anderen Wäscher eine Verminderung um 99,1 bezw. 14,5 Proc.

Gewinnung des im Leuchtgase dampfförmig enthaltenen Benzols.

Daß im Leuchtgas viel Benzoldampf enthalten ist, und seine Leuchtkraft wesentlich mit davon abhängt, ist längst bekannt. Nach den ausgedehnten Versuchen der Pariser Gasgesellschaft (S. 39) ist bei den verschiedenen Kohlensorten der Gehalt des Leuchtgases ziemlich constant auf 1 cbm Gas 30 g Benzol und 9 g Toluol und Homologe, dem Volum nach etwa 1,05 Vol.-Proc., neben 2,5 bis 4,8 Vol.-Proc. fetter „schwerer" Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Acetylen ꝛc.). Das Benzol ꝛc. scheidet sich bei der Abkühlung des Gases auf — 70° fast vollständig ab, während die anderen Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Hiernach können wir folgende Rechnung anstellen: 1000 kg trockene Kohle geben etwa 300 cbm Gas, welche 11,7 kg Benzol und Toluol enthalten. Daneben entstehen etwa 50 kg Theer, aus denen man etwa 0,5 kg Benzol ꝛc. gewinnen kann. Im Leuchtgas wäre also 23 mal so viel Benzol und Homologe desselben enthalten als in dem aus derselben Kohlenmenge gleichzeitig gebildeten Theer, und liegt hierin allerdings ein Sporn, das Benzol direct aus dem Leuchtgas zu gewinnen.

St. Claire Deville[7]) trennte die aromatischen Bestandtheile des Leuchtgases von den schweren Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, indem er das Gas auf — 70° abkühlte, eine Temperatur, bei welcher die Tension des Benzols = 0 ist. In 1 cbm Pariser Leuchtgas fand er auf diese Weise 35,48 g aromatische Kohlenwasserstoffe, welche sich in folgendem Mengenverhältniß zusammensetzen:

---

[1]) Journ. f. Gasbeleucht. 1883, S. 420. — [2]) Ibid. 1887, S. 27 u. 1020. — [3]) D. R.-P. 67 767 v. 29. Juli 1892. — [4]) Muspratt-Stohmann's Chemie, 4. Aufl. V, S. 448. — [5]) Ibid. — [6]) Ibid. — [7]) Journ. d. Us. à gaz 1889; Journ. f. Gasbeleucht. 1889, S. 652.

Benzol (Siedepunkt 81°)	73,13 Proc.
Toluol (Siedepunkt 111°)	13,00 „
Xylol und höhere Homologe (Siedepunkt 139°) .	8,75 „
Rückstand und Verlust	5,12 „
	100,00 Proc.

Bei der Untersuchung des Leuchtgases der Karlsruher Gasanstalten erhielt Bunte[1]) ganz ähnliche Resultate:

100 kg Kohle geben:

17,04 kg / 30,0 cbm Gas, enthaltend:			5 kg Theer, enthaltend:			11 kg Gaswasser:
	g	Proc. der ges. Menge		g	Proc. der ges. Menge	
Benzol .	938	95	Benzol .	50	5	
Toluol .	312	89	Toluol .	40	11	
	1250	93		90	7	
			Naphtalin		300 g	
Naphtalin		Spuren	Phenol		70 „	
			Anthracen		20 „	

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung liegen vor von Bunsen[2]), Berthelot[3]), Knublauch[4]), sowie Dennstedt und Ahrens[5]); ergaben diese Versuche auch in Bezug auf die Vertheilung der Gesammtmenge des Benzols im Gas und Theer ein etwas anderes Resultat, als das Eingangs dieses Abschnittes erwähnte Verhältniß, wie es durch die Versuche der Pariser Gasgesellschaft festgestellt worden ist, das auf einer nicht ganz einwandsfreien Untersuchungsmethode beruht, so dürfte doch die Menge des Benzols, welches dampfförmig im Leuchtgas enthalten ist, diejenige im Theer um ungefähr das Fünfzehnfache überragen.

S. Mellor (Engl. P. 5604, 1882) will Benzol, Toluol u. s. w. dadurch erhalten, daß er Leuchtgas einem Druck von vier Atmosphären und darüber unterwirft, wodurch jene Kohlenwasserstoffe in flüssiger Form abgeschieden werden sollen. Dieser Vorschlag ist augenscheinlich unpraktisch, wenn er sich auf gewöhnliches Steinkohlenleuchtgas beziehen soll. Aber es sieht anders aus, wenn wir das „reichhaltige“ Gas in Betracht ziehen, das aus Petroleum, fetten Oelen ꝛc. dargestellt und auf mehrere Atmosphären comprimirt wird, um Eisenbahnwagen und dergleichen zu erleuchten. In diesem Falle tritt von selbst

[1]) Journ. f. Gasbel. 1892, S. 569; Chem.-Ztg. 1892, Rep. S. 332. — [2]) Gasometrische Methoden, Braunschweig 1877. — [3]) Journ. f. Gasbel. 1876, S. 409; 1877, S. 525. — [4]) Ibid. 1880, S. 256. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894, S. 601.

eine Condensation von Flüssigkeit ein, und man braucht nur daran zu denken, daß im Jahre 1825 Faraday das Benzol in aus comprimirtem Oelgase condensirter Flüssigkeit entdeckte. Greville Williams (Engl. P. 4663, 1884) behandelt solche Flüssigkeiten in folgender Weise. Sie werden destillirt, und alles unter 65,5° Siedende wird verworfen. Eine zweite Fraction wird zwischen 65,5° und 87,5°, eine dritte oberhalb 87,5° aufgefangen. Um Benzol und seine Homologen aus diesen Destillaten abzuscheiden, unterwirft man sie der Wirkung von verdünnter Salpetersäure (nämlich auf 100 Raumthle. 50 Raumthle. käufliche Salpetersäure und 50 Thle. Wasser), oder einer Mischung von Natriumnitrat und Schwefelsäure (auf 100 Liter Oel 19 kg käuflicher Chilisalpeter, 21,8 kg englische Schwefelsäure und 24½ Liter Wasser). Die Mischung wird dann in einer Steinzeugblase mit Salzglasur vermittelst eines Dampf- oder Wasserbades destillirt, wobei Benzol und seine Homologen leicht übergehen, während die Olefine in Verbindungen, die im Rückstande bleiben, verwandelt werden. Die diesem Vorschlage zu Grunde liegenden wissenschaftlichen Principien sind von Greville Williams in Chemical News 49, 197 erörtert worden. Er fand, daß die bei der Darstellung von „Pintschgas" erhaltene Flüssigkeit 24,6 bis 65,6 Proc. Benzol und Toluol enthielt, je nach ihrem specifischen Gewicht, welches von 0,760 bis 0,850 schwankt. Man darf nicht übersehen, daß ein Verfahren, welches die Destillation bei Gegenwart großer Mengen von freier Salpetersäure und mithin die Anwendung von Steinzeugblasen nothwendig macht, sehr unbequem sein wird.

Armstrong hat ebenfalls die aus Pintschgas und anderem Oel- oder Petroleumgas bei der Compression abgeschiedenen Flüssigkeiten untersucht [1]). Diese im Handel „Hydrocarbon" genannten Flüssigkeiten sind fast frei von Paraffinen; sie bestehen im Wesentlichen aus Benzol und Toluol, die bis 50 Proc. davon ausmachen, dann aus den im Steinkohlentheer vorkommenden Dimethyl- und Trimethylbenzolen, Naphtalin, den Kohlenwasserstoffen der Olefin- und Pseudo-Olefinreihe (Aethylen, Propylen, Amylen, Hexylen, Heptylen) und der Pseudo-Acetylenreihe (Crotonylen, Dimethyläthan und Isoallyläthylene). Dieses „Hydrocarbon", welches etwas weniger als eine Gallone (4,54 l) auf 1000 Cubikfuß des comprimirten Gases ausmacht, wird nicht von den Theerdestillationen verwendet, weil das Benzol und Toluol zu schwer rein abzuscheiden sind, sondern geht nach Belgien, wo es zur Firnißfabrikation Verwendung finden soll. — Ganz verschieden hiervon ist der aus dem Oelgase vor seiner Aufsammlung im Gasbehälter sich absetzende Theer, welcher etwa 5 Gallonen (22,7 l) auf 1000 Cubikfuß Gas ausmacht; er enthält weder saure noch basische Bestandtheile und wenig oder keine Benzolkohlenwasserstoffe, sondern meist nur unzersetzte Petroleumkohlenwasserstoffe.

Weiterhin haben auch Etard und Lambert [2]) das Druckcondensat des transportabeln Gases aus Paraffinöl zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und darin 60 Proc. Benzol, 10 Proc. Toluol, 6 Proc. ungesättigte

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 462; Journ. Chem. Soc. 49, 74. — [2]) Compt. rend. 112, p. 495; Ber. d. d. chem. Ges. 1891, Ref. S. 656.

leichte und 10 Proc. schwere Kohlenwasserstoffe, die bei 140 bis 190° übergingen, und außerdem einen bei 42,5° siedenden, sich in der Kälte leicht polymerisirenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_5H_6 gefunden, den sie Pyropentylen nennen, und der wohl identisch ist mit dem von Kraemer und Spilker[1]) im Steinkohlentheer entdeckten Cyklopentadiën.

Nach Kraemer (Privatmitth.) gelingt die Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe von den Olefinen im „Hydrocarbon" leicht durch Einwirkung von freiem Chlor, welches die Olefine bindet, so daß aus der Reactionsmasse die Benzole mit Dampf leicht abgetrieben werden können. Dieses Verfahren, welches früher in den von ihm geleiteten Fabriken zur Anwendung gekommen ist, wurde neuerdings durch ein anderes ersetzt, dessen Einzelheiten noch nicht bekannt gegeben werden können.

Außer der Compression hat man auch Abkühlung auf sehr niedrige Temperatur zur Condensation von Kohlenwasserstoffen aus Leuchtgas vorgeschlagen; aber die Einwürfe gegen ein solches Verfahren, wenn es in die gewöhnliche Leuchtgasfabrikation eingeschaltet werden sollte, liegen offen zu Tage.

Eine andere Reihe von Vorschlägen betrifft die Extraction der in gewöhnlichem oder speciell dazu dargestelltem Steinkohlengas suspendirten oder in Dampfform enthaltenen Theilchen von Kohlenwasserstoffen dadurch, daß man das Gas durch flüssige Absorptionsmittel für diese Substanzen streichen läßt. Schon vor vielen Jahren (1859) ließ A. Vogel[2]) Leuchtgas durch Rüböl streichen, welches dadurch 20,5 Proc. an Gewicht und sehr viel an Leuchtkraft zunahm, während diejenige des Gases angeblich nicht gelitten habe. Letzteres ist kaum glaublich; man nimmt heute allgemein an, daß die Leuchtkraft des Gases großentheils von der Gegenwart von Benzoldampf herrühre, nachdem die Ergebnisse Berthelot's[3]) in dieser Richtung durch viele spätere Untersuchungen von Frankland u. A. bestätigt worden sind. Aber wenn dies der Fall ist, so kann die Extraction des Benzols den Werth des Leuchtgases in höherem Grade verringern, als der des gewonnenen Benzols beträgt, wenn man die Kosten des Verfahrens von letzterem abzieht. Man hat vorgeschlagen, die aus dem Gase weggenommenen Kohlenwasserstoffe durch „Carburiren" mit den Dämpfen von Ligroin u. s. w. zu ersetzen; aber eine ausgedehnte Anwendung dieses Verfahrens ist kaum durchzuführen, und es ist auch nicht wahrscheinlich, daß man mit solchem geringhaltigen Gase dieselbe Wirkung wie mit „Wassergas" nach dem Princip des Glühlichtes erhalten könnte, nämlich durch Einführung einer festen Substanz, wie Platina, Magnesia, Zirkon und dergleichen in die Flamme, um diese zum Weißglühen zu bringen und dadurch Licht zu erzeugen; denn ein so armes Gas giebt eben auch nicht genügend Hitze für eine solche Wirkung ab. Diese Beraubung des Gases an einem seiner werthvollsten Bestandtheile ist der große Fehler aller der Verfahren zur Ausziehung von Benzol aus gewöhnlichem Leuchtgas. Daß die lichtgebenden Bestandtheile des letzteren fast vollständig entfernt werden, wenn man das Gas durch schweres Mineralöl

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 552. — [2]) Dingl. Journ. 153, 464. — [3]) Compt. rend. 84, 571.

streichen läßt, wurde 1868 von Cusiter bemerkt, aber seine Beobachtungen wurden erst 1874 und in einem sehr engen Kreise bekannt[1]).

Während Vogel augenscheinlich nicht auf die Darstellung von Benzol für sich abzielte, war dies die Absicht eines Patentes von Caro, A. Clemm, K. Clemm und Engelhorn (Engl. P. 17, Februar 1869), welches zur Zeit einer enormen Preissteigerung des Benzols entnommen wurde. Sie brachten das Gas in Berührung mit hoch siedenden Oelen, wie Petroleum, Paraffinöl, oder fetten Oelen und trennten das absorbirte Benzol und Toluol durch spätere fractionirte Destillation von dem absorbirenden Oele, welches dann wieder von Neuem verwendet werden konnte. Dieses Verfahren konnte sich nicht lange halten, da es durch das Fallen der Benzolpreise und die von ihm unzertrennliche Verminderung des Gaswerthes nicht lohnend wurde.

Im Jahre 1875 patentirte J. Barrow die Anwendung von künstlicher Kälte zur Auffammlung der Dämpfe von Auflösungsnaphta, die bei der Verarbeitung des Kautschuks abgegeben werden, indem er sie dann durch Oel absorbiren ließ.

1882 wurde Caro's Idee wieder aufgenommen, zuerst von J. Hardman (Engl. P. 4312, 1882), welcher den Proceß schon in der Gasretorte selbst anfangen ließ, indem er bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur destillirte, um mehr Benzol und dessen Homologen zu erzeugen. Er trennt diese dann von dem Gase durch Condensationsapparate, welche mit Anthracenöl oder anderen schweren Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Nach dieser Behandlung taugt das Gas nicht mehr zur Beleuchtung, sondern nur noch zur Heizung. — Wir begegnen hier der Idee, daß die Gasfabrikation als ein untergeordneter, dagegen die Benzoldarstellung als der hauptsächliche Proceß betrachtet und schon durch eine specielle Behandlung der Kohlen gefördert werden soll.

Auf ganz ähnlichem Boden bewegt sich G. E. Davis (Engl. P. 5717, 1882, und 4468, 1883). Er will für jede einzelne Kohlensorte auf experimentellem Wege die Minimaltemperatnr ermitteln, bei welcher sie die Maximalmenge Benzol liefert, ohne daß Paraffine entstehen. Diese Temperatur muß unterhalb der bei der gewöhnlichen Leuchtgasfabrikation eingehaltenen liegen, und man wird pro Tonne Kohlen nur 7000 bis 8000 Cubikfuß Gas erhalten. Vor dem Eintragen in die Retorten soll die Kohle mit etwas concentrirtem Rückstande vom Destilliren des Gaswassers befeuchtet werden, welcher Rhodanammonium enthält; hierdurch wird die Temperatur der Retorte erniedrigt und mehr Ammoniak erhalten. Das Gas wird dann mit Wasser gewaschen, welches vorher erwärmt ist, um weniger Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff zu condensiren. Dann läßt man es durch eine schwache Säure oder eine andere Substanz streichen, welche das Ammoniak zurückzuhalten vermag und reinigt es darauf nach der in den Gasfabriken üblichen Weise von Cyan- und Rhodanverbindungen, sowie von Schwefelwasserstoff, jedoch von letzterem nur unvollständig, da ein Theil desselben später gebraucht wird. Nun kommt die uns hier am meisten interessirende Operation. Das Gas wird durch ein niedrig siedendes Kohlenwasserstofföl geleitet,

[1]) Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 432.

bei möglichst niedriger Temperatur, welche durch eine Eismaschine oder aber durch Ausdehnung des Gases nach vorangegangener Compression und Abkühlung erzeugt wird. Dadurch verliert es den größten Theil seiner Leuchtkraft und kann nur noch als Heizgas (unter den Retorten) gebraucht werden. Hierbei wird der vorher darin gelassene H_2S zu SO_2 verbrannt. Die Verbrennungsproducte werden in Berührung mit Ammoniakgas oder kohlensaurem Ammoniak gebracht, welches durch Erhitzen des früher erhaltenen Ammoniakwassers gebildet wird; dabei entsteht schwefligsaures Ammoniak, welches theilweise durch die überschüssige Luft zu schwefelsaurem Salz oxydirt wird. Davis will auf diesem Wege aus einer Tonne Kohlen bei etwa 650° 16 Gallonen (circa 80 kg) Theer, 37 Gallonen (ca. 170 Liter) Ammoniakwasser, 5 kg Schwefel, 640 kg Koks und 7000 Cubikfuß (= 200 cbm) Gas erhalten haben, welches 4 Gallonen (= 18 Liter) 90 proc. Benzol abgab. Das übrig bleibende Gas kann zur Heizung der Retorten, oder nach dem „Carburiren" zur Beleuchtung dienen.

Eine genaue Beschreibung von Davis' Verfahren und Analyse des dabei erhaltenen Rohbenzols giebt er selbst [1]). Er giebt zu, daß der Verlust an dem zur Absorption benutzten Oele größer als erwartet ist, und daß das Verfahren nur bei einem gewissen Preise für Benzol, etwa 4 oder 5 sh. pro Gallone, lohnt, welcher Preis damals galt, aber heute völlig außer Frage steht. Es ist übrigens klar, daß gerade eine weitere Verbreitung des Processes den Preis des Benzols ohnehin hätte zum Fallen bringen müssen. Bei der Discussion über den Proceß kam es heraus, daß man zur Heizung der Gasretorten sämmtliches erzeugte Gas und darüber hinaus noch 50 kg Koks pro Tonne der vergasten Kohle verbraucht. Eine Zukunft kann man mithin dem Davis'schen Verfahren für absehbare Zeit kaum versprechen.

E. Drew (Engl. P. 5039, 1883) schlug gewisse mechanische Einrichtungen zur Behandlung des Gases mit Schweröl vor. Dieses Patent, sowie ein anderes desselben Erfinders (Engl. P. 5505, 1883), in dem er die Behandlung des Gases mit Schweröl in stark comprimirtem Zustande vorschlug, sind verfallen.

Levinstein [2]) hebt hervor, daß das auf diesem Wege, d. h. Vergasung für diesen speciellen Zweck und Condensation durch ölige Absorptionsmittel, aus Kohlen zu gewinnende Benzol 30 mal so viel ausmacht als das auf gewöhnlichem Wege erhaltene, bei welchem man das meiste Benzol im Gase läßt und nur das im Theer enthaltene gewinnt. Das durch das neue Verfahren erhaltene Benzol ist jedoch nicht so leicht nitrirbar, wie das aus dem Theer gewonnene.

Während es im Falle von gewöhnlichem Leuchtgas ein zweifelhafter Vortheil ist, ihm seinen werthvollsten lichtgebenden Körper, das Benzol, zu entziehen und dadurch seinen Werth sehr zu verringern, und während zur Zeit die Destillation von Kohlen zur Gewinnung von Benzol als Hauptproduct durchaus unlohnend ist, steht es ganz anders mit der Idee, das als Nebenproduct bei der Koksfabrikation erhaltene Gas (siehe weiter unten) einer ähnlichen Behandlung zur Extraction des Benzols zu unterwerfen, anstatt das letztere nur als Brennmaterial zur Heizung der Koksöfen zusammen mit der Haupt-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 522. — [2]) Ibid. 1883, p. 217.

menge des Gases zu verwenden. Augenscheinlich kann in diesem Falle das Benzol als reiner Gewinn angesehen werden, denn die Gase sind auch nach seiner Entfernung mehr als hinreichend zur Heizung der Koksöfen. Diese Idee ist von Carvès (Engl. P. 15920, 1884) für seine eigenen, später zu beschreibenden Koksöfen ausgeführt worden. Er wendet zur Absorption des Benzols aus seinen Rückstandsgasen die schweren Theile des Oeles an, welches durch Destillation des aus seinen Oefen erhaltenen Theers gewonnen wird. Das Gas muß zuerst durch Wascher (Scrubber) gehen, bestehend aus aufrechten, mit Kieseln oder Quarzbrocken gefüllten Cylindern, über welche das Oel herabfließt. Von hier geht das Gas in einen oder zwei Waschkästen, deren untere Abtheilung wiederum mit Schweröl gefüllt ist und mit der oberen Abtheilung durch sehr viele kleine Röhren in Verbindung steht, welche von der Scheidewand ausgehen und in das Oel eintauchen, so daß das oben eintretende Gas, welches eingesaugt oder durchgepreßt wird, in diesen Röhrchen nach abwärts und in Blasen durch das Oel geht. Mehrere dieser Waschkästen arbeiten zusammen und sind in der Art mit einander verbunden, daß das Oel von dem ersten abwärts nach dem zweiten, von diesem nach dem dritten und so weiter bis zu dem letzten fließt, während das Gas zuerst in den niedrigsten Kasten eintritt und allmälig bis zu dem höchsten geht, von wo es zur Verbrennung nach den Oefen geleitet wird. Das aus dem untersten Kasten ausfließende Oel dient dann noch zur Sperrung der Cylinderscrubber, so daß die an Benzol reichsten Gase in Berührung mit dem schon früher beinahe mit Benzol gesättigten Oel kommen, während das beinahe erschöpfte Gas mit frischem Oel in Berührung kommt. Um das Benzol von dem Schweröl zu trennen, wird das Gemisch in einer durch eine Dampfschlange oder von außen durch Kohlenfeuer oder Koksofengas geheizten Blase so lange destillirt, bis es abgetrieben ist, während das Schweröl zurückbleibt und von Neuem in den Scrubbern und Waschkästen benutzt wird.

Späterhin hat J. Coates[1]) sich ein ganz ähnliches Verfahren schützen lassen. Lebensfähig ist diese Idee indessen erst durch die Bemühungen von Brunck[2]) in Dortmund geworden, nach dessen seither noch geheim gehaltenem Verfahren schon heute so viel Anilinbenzol gewonnen wird, daß diese neue Quelle für das Product einen bedenklichen Einfluß auf dessen Preisstand auszuüben vermochte. Nach Angaben, die in die Oeffentlichkeit gedrungen sind, werden aus den Gasen von je 1000 kg Steinkohlen 3 bis 7 kg reines Benzol gewonnen. Als Absorptionsmittel verwendet man bei diesem Verfahren nicht schwere Theeröle, sondern eine Auflösungsnaphta, von der ein uns bekanntes Werk folgende Eigenschaften verlangt: 1. sie muß reines Steinkohlentheeröl sein; 2. zwischen 160 bis 200° mindestens 90 Proc. Destillat liefern; 3. darf, in Eiswasser gestellt, keine Spur Naphtalin ausscheiden, und 4. nur Spuren von Phenolen enthalten.

Die Bewegung zur Gewinnung des Benzols aus Koksgasen begann zu Ausgang der achtziger Jahre. Der Proceß vollzieht sich nach Kraemer[3]) in

[1]) Engl. P. 11202, 1885. — [2]) Vergl. Lürmann, Stahl und Eisen 1892, S. 186. — [3]) Mitth. f. Gewerbfleiß 1897, 91.

mächtigen Rieselthürmen und Colonnen mit großem Querschnitt, in welchen das Gas dem fein vertheilten und eine große Oberfläche darbietenden Oel entgegenströmt und sein Benzol an dieses abgiebt, welches daraus durch Destillation gewonnen und wie üblich gereinigt wird, während das Oel nach erfolgter Abkühlung dem gleichen Zweck wieder zugeführt wird. Verlangsamung des Gasstromes, möglichst gute Vertheilung und Verwendung des Oeles nach dem Gegenstromprincip und gute Kühlung von Gas und Oel, sowie der durchströmten Wäscher ist das ganze Geheimniß dieser neuen Industrie, welche den Anilinfarbenfabriken eine schier unerschöpfliche Quelle für Benzol zu liefern bestimmt ist. Bis Anfang 1896 sollen jährlich 4500 bis 5000 t Benzol auf diese Weise gewonnen worden sein, also reichlich das Dreifache, als was Deutschland bisher aus Steinkohlentheer gewonnen hatte.

Nehmen wir mit Hüssener an, daß aus 1 t Kohle durchschnittlich 5,5 kg 90 proc. Benzol gewonnen werden, so würden heute schon 30 000 t Benzol zur Verfügung stehen, und zu der Zeit, wo alle in Deutschland arbeitenden Koksöfen mit Condensationseinrichtung arbeiten, etwa 80 000 t jährlich. Daß solche Mengen jährlich von den Anilinfarbenfabriken sowie den Gasanstalten (zum Carburiren) aufgenommen werden könnten, ist gänzlich ausgeschlossen; 1896 schätzt Kraemer den Verbrauch beider zusammen auf höchstens 20 000 t und inzwischen hat der Verbrauch zur Carburation eher ab- als zugenommen. Unter diesen Umständen liegt es nahe, nach neuen Absatzquellen für Benzol zu suchen und wir werden später sehen, daß Kraemer in dieser Richtung sehr vielversprechende Vorschläge gemacht hat.

Ausführlich bespricht die Durchführung der Benzolgewinnung aus Koksofengasen nach dem Absorptionsverfahren E. Donath[1]). Aus 1 h^k Kohle werden bei der Verkokung nach den Resultaten der Praxis durchschnittlich 28 cbm Gas erhalten, welche pro Cubikmeter 40 g Rohbenzol an Anthracenöl (resp. das zur Absorption dienende Oel) abgeben. Eine Koksanstalt, welche täglich 3000 h^k Kohle verkokt, erhält somit 84 000 cbm Gas pro Tag oder 3500 cbm pro Stunde. Zum Befördern dieser Gasmenge ist ein Gebläse erforderlich, das stündlich 3500 cbm ansaugen und durch 3 m Flüssigkeitshöhe der Absorptionsöle pressen kann, wobei der wirkliche Gesammtdruck, den das Gas zu überwinden hat, jedoch nur einer Wassersäule von 170 cm entspricht. Die hierzu nöthigen Rohrleitungen besitzen einen Durchmesser von 500 mm. Zwischen den Colonnen und dem Gebläse muß zur Ermöglichung eines regelmäßigen und nicht stoßweisen Durchtritts der Gase ein Gassammler eingeschaltet werden; da die Gase beim Comprimiren sich erwärmen und das darin enthaltene Benzol in diesem Zustande nur unvollkommen im Absorptionsmittel löslich ist, so müssen dieselben vor dem Eintritt in die Colonne in einem besonderen Behälter mit eingelegten Rippenkörpern, durch welche kaltes Wasser fließt, abgekühlt werden.

Die Absorptionscolonnen haben bei einem Durchmesser von 2,10 m eine

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, S. 649; Wagner-Fischer's Jahresber. 1894, S. 21.

Höhe von 3,0 m und besitzen eine ähnliche Einrichtung, wie die Colonnen in den Ammoniaksodafabriken, in welchen die von oben einströmende Soole bekanntlich das von unten aufsteigende Ammoniakgas absorbirt. Die Absorptionsöle nehmen erfahrungsgemäß im günstigsten Falle 10 Proc. Benzol auf, doch kann das Absorptionsvermögen derselben auch auf 6 bis 7 Proc. sinken. Für eine täglich zu verarbeitende Gasmenge von 84 000 cbm sind demnach 30 000 bis 50 000 kg Absorptionsöl erforderlich; es sind also einschließlich der absorbirten Menge Rohbenzol täglich 33 000 bis 53 000 kg Oel zu destilliren. Falls man hierbei die Abtreibung bis zum Siedepunkte 200° fortsetzt, sind hierzu nach der Erfahrung 267 200 kg Dampf von 4 Atm. Spannung und ungefähr 125 cbm Wasser erforderlich, um sowohl das Destillat, als auch den Rückstand wieder zu kühlen.

Die für Gewinnung des Benzols aus Koksofengasen erforderliche Einrichtung ist folgende: In der obersten Etage der Anlage, welche auf Eisenpfeilern ruht und mit Wellblech eingedeckt ist, befindet sich ein Reservoir für Wasser, Waschöl und Rohbenzol von entsprechenden Dimensionen. Unter diesen sind die beiden Absorptionscolonnen aufgestellt und zwischen beiden der Gasrecipient mit Kühlvorrichtung, in welchen das Gas durch das Gebläse hineingedrückt wird. Außerhalb des Hauptraumes und niedriger aufgestellt als die beiden Colonnen ist ein Sammelreservoir für die angereicherten Oele, aus welchem dieselben zur Vorwärmung bezw. Destillation abfließen. Die Destillation erfolgt aus zwei einfachen Destillirkesseln mit einer stündlichen Leistungsfähigkeit von 1400 bis 2300 kg. Die Kühler dieser Blasen dienen zugleich als Vorwärmer für das angereicherte Oel, ehe dieses in die Blasen selbst gelangt. Sie müssen natürlich geschlossen und gleichfalls mit je einem Kühler versehen sein, um die leichtesten Oele zu condensiren.

Die zur Absorption dienenden Oele können zwanzigmal in den Kreislauf der Fabrikation zurückkehren, ehe sie durch Verunreinigung mit Naphtalin und Theer so dickflüssig geworden sind, daß sie sich zur Absorption nicht mehr eignen und umdestillirt werden müssen. Der hierdurch verursachte, jährliche Verlust an Waschöl beträgt etwa $^1/_{20}$ der angewandten Menge.

Eine Anlage zur Benzolgewinnung für die erwähnte Production stellt sich auf rund 86 000 Mark und erfordert ein Betriebscapital von etwa 20 000 Mark. Unter Anrechnung der Zinsen für diese Capitalien, der Amortisationen, Löhne, Gehälter, Kosten für Dampf, Betrieb, Unterhaltung und Nebenmaterialien würden sich die Gesammtunkosten auf 87 000 Mark stellen, welchen bei guten Benzolpreisen ein Ertrag von 134 000 Mark gegenübersteht. Bei schlechten Benzolpreisen hätte man dagegen zu kämpfen, um überhaupt auf die Kosten zu kommen. Die Ausbeute an Benzol beträgt bei verschiedenen Anlagen 0,3 bis 0,7 Proc.

Die nachfolgenden, ausführlichen Mittheilungen über Gewinnung des Benzols aus Hochofengasen verdanken wir der Güte des Herrn Prof. Dr. H. Hirzel in Leipzig-Plagwitz.

Zeichnung Fig. 4 (a. f. S.) giebt ein Bild einer vollständigen Benzolabsorptionsanlage oder sogenannten Oelwascheranlage nach Hirzel,

D. R.-P. 99 379, mit welcher z. B. in je 24 Stunden 100 000 bis 150 000 cbm Koksofengase entbenzolt werden können. Diese Anlage besteht aus drei Oelwaschern verschiedener Construction von je 2,5 bis 3 m Durchmesser und 5

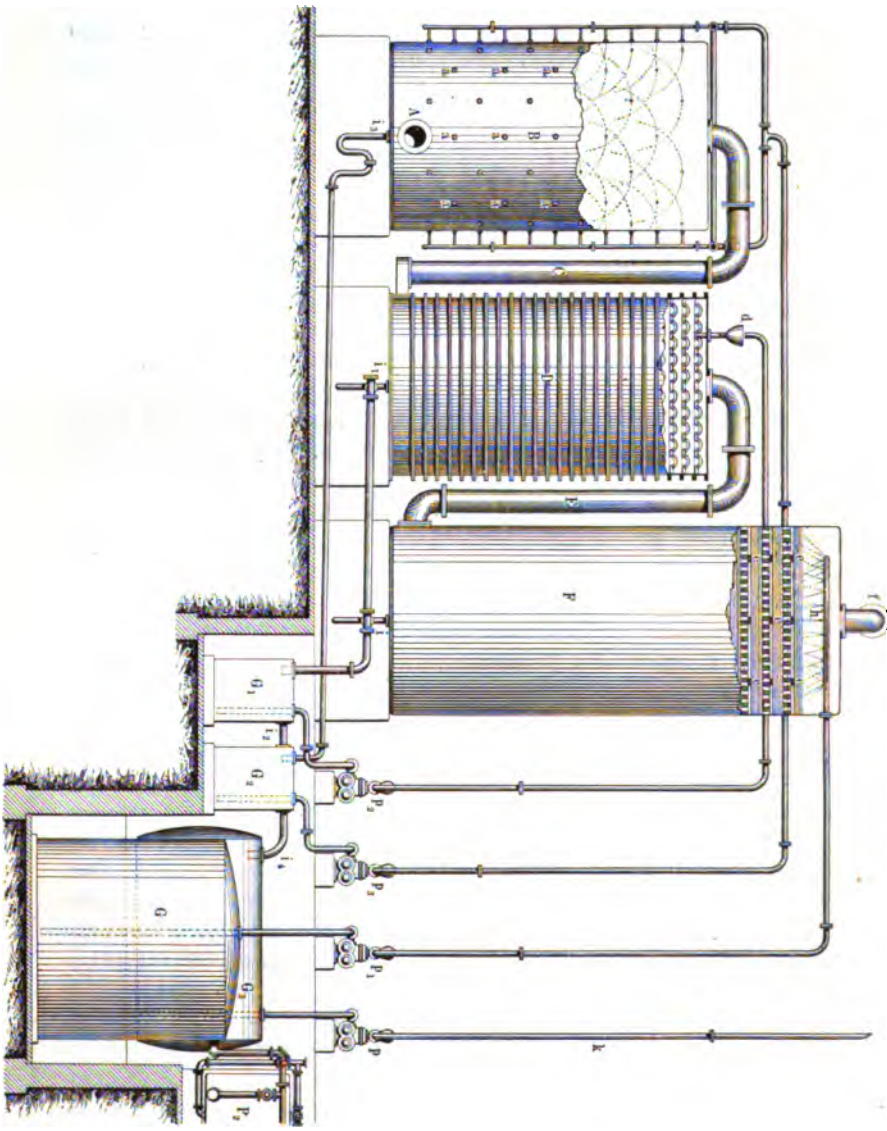


Fig. 4.

bis 7 m Höhe. Eine Leitung von 450 bis 500 mm lichter Weite führt das Gas von unten, bei *A*, zuerst in einen Hirzel'schen Düsenwascher (D. R.-P. 96 228) *B*, in welchen das Waschöl durch 200 bis 400 Düsen *a*,

wenn nöthig unter Druck, eingespritzt wird, daß es sich zu Staub vertheilt, der den ganzen Apparat erfüllt. Die entbenzolende Wirkung dieses Oelstaubes auf das von unten nach oben durch den Düsenwascher *B* strömende Gas ist überraschend und sehr vollkommen. Aus dem Düsenwascher strömt das Gas durch die Leitung *C* in einen Glockenwascher *D* und passirt auch diesen von unten nach oben, dabei durch die mit ihrem Rande in das Waschöl eintauchenden Glocken oder Hauben *g* vielfach vertheilt mit Waschöl in Berührung kommend. Das Waschöl fließt oben bei *d* zu und gelangt von Abtheilung zu Abtheilung, immer mit durch die Glocken vertheiltem Gase in Berührung kommend, nach unten.

Die Glockenwascher waren früher fast ausschließlich im Gebrauch, wirkten aber nicht befriedigend, weil sie meist nur etwa sieben Abtheilungen (Böden) mit zusammen etwa 200 Glocken hatten. Die neuen Glockenwascher dagegen, wie *D*, auf unserer Abbildung Fig. 4, erhalten 24 und mehr Abtheilungen (Böden) mit 3000 bis 4000 Glocken *g*. Diese wirken gut, sind aber bedeutend complicirter, schwerer und theurer, als die jedenfalls noch wirksameren Düsenwascher.

Aus dem Glockenwascher *D* endlich strömt das Gas durch die Leitung *E* in einen Hordenwascher *F* von unten ein und verläßt oben bei *f* die Absorptionsanlage. In diesen Wascher sind eine Reihe, z. B. 28 über einander liegender Lagen von Zschocke'schen Holzhorden (s. weiter unten) eingebaut (vielfach werden auch grobe Drahthorden eingelegt, die Hirzel jedoch für weniger wirksam hält), derart, daß das von *h* aus regenförmig vertheilt auffließende Waschöl von Lage zu Lage zwischen den Hordenstäben hindurch und auf deren Oberfläche sich ausbreitend, niederträufelt, daher dem emporströmenden Gase eine verhältnißmäßig große, benzolabsorbirende Fläche darbietet. Auch diese Holzhordenwascher sind leistungsfähig. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß man für eine Benzolabsorptionsanlage anstatt der beschriebenen drei verschiedenen Wascher auch zwei, drei oder mehr Wascher einer Art, also z. B. nur Düsen- oder nur Hordenwascher oder Horden- und Düsenwascher oder Horden- und Glockenwascher mit einander combinirt aufstellen kann.

Während der Gasstrom, wie schon erwähnt, bei *A* in *B* eintritt, durch *D* nach *F* gelangt und bei *f* entbenzolt die Anlage verläßt, durchläuft der absorbirende Waschölstrom die Wascher in entgegengesetzter Richtung. Aus einem Waschölbehälter *G* wird das erforderliche frische Waschöl durch die Pumpe p_1 ununterbrochen zunächst dem letzten Wascher *F* zugeführt, in welchem es dem durchströmenden, schon fast entbenzolten Gase noch die letzten Antheile von Benzol entzieht. Durch *i* fließt das wenig gesättigte Oel in den Zwischenbehälter G_1 ab, wird aus diesem durch die Pumpe p_2 dem Glockenwascher *D* zugeführt, in welchem es sich stärker mit Benzol sättigt und durch i_1 wieder nach G_1 zurückfließt. Der Ueberfluß des in G_1 zusammenfließenden Oeles geht durch i_2 nach dem Zwischenbehälter G_2 ab, wird aus diesem durch die Pumpe p_3 in den Düsenwascher *B* getrieben, in welchem es mit frischem Gase in Berührung kommt und gut mit Gas angereichert durch i_3 nach G_2 zurückfließt. Der Ueberschuß des in G_2 zusammenfließenden Oeles (entsprechend der Oel-

menge, die durch p_1 zugepumpt wird) geht durch i_4 in den großen Sammelbehälter G_3 und wird aus diesem mittelst der Pumpe p durch das Rohr k als gesättigtes Waschöl der Benzoldestillation (siehe unten) zugeführt.

Der Erfolg der Entbenzolung der Koksofengase hängt zwar zum größten Theil, aber doch nicht ausschließlich von der richtigen Construction und zweckentsprechenden Anordnung der Absorptionsapparate, aber zugleich auch von der Beschaffenheit des Waschöls ab. Manche verwenden zweierlei Waschöle, nämlich leichtes und schweres Theeröl, die sie getrennt, in verschiedenen Waschern, mit den Gasen in Berührung bringen. Hirzel hat sich jedoch durch eingehende Versuche überzeugt, daß man mit nur einem entsprechend zusammengesetzten Waschöle eine vollkommene Entbenzolung in gut construirten Waschern erreicht, derart, daß den Gasen alles oder mindestens 98 Proc. des in denselben enthaltenen Benzols entzogen wird. Das Waschöl darf nicht zu dünnflüssig, aber anderentheils auch nicht zu consistent sein. Im ersteren Falle wirkt es zu wenig auf das Gas, das zu rasch am dünnen Oele vorbei- oder durchströmt; in letzterem Falle wird das Oel blasig und schaumig und enthält gewöhnlich zu viel in der Kälte erstarrende, für die Absorption werthlose Bestandtheile. Als Waschöl empfiehlt er besonders ein Theeröl von folgender Zusammensetzung seiner verschieden hoch siedenden Bestandtheile:

bis 240° C.	destilliren	davon	ab	. . . . .			6	Proc.
„ 250° „	„	„	„	fernere	. .		13	„
„ 270° „	„	„	„	„	. . .		27	„
„ 280° „	„	„	„	„	. . .		12	„
„ 300° „	„	„	„	„	. . .		25	„
„ 310° „	„	„	„	„	. . .		6	„
„ 320° „	„	„	„	„	. . .		5	„
Als Rückstand, der fest wird, verbleiben nur						.	6	„
				Normal-Waschöl			100	Proc.

Ganz besonders darf das Waschöl keine oder nur wenig von über 300° C. siedenden Bestandtheilen enthalten.

Von bedeutendem Einfluß auf die Absorptionsfähigkeit des Waschöls ist dessen Temperatur, sowie die Temperatur der zugeleiteten Gase. Immerhin verliert nach Hirzel's Versuchen und Erfahrungen das Waschöl erst dann allmälig von seiner Absorptionsfähigkeit, wenn seine Temperatur über 25° C. steigt. Von 40° C. an ist die Absorption schon ganz mangelhaft. Es ist daher zu empfehlen, die Absorption möglichst bei einer Temperatur von 15 bis 20° C. durchzuführen. Die künstliche Abkühlung des Waschöls auf 10° C. und niedriger gewährt dagegen keine entsprechenden Vortheile.

Wie oben beschrieben, sammelt sich das in der Absorptionsanlage mit Rohbenzol aus den Koksgasen gesättigte Waschöl in dem großen Sammelbehälter G_3. Aus diesem wird es mittelst der Pumpe p ununterbrochen durch das Rohr k dem Hochbehälter H (siehe Zeichnung Fig. 5) zugeführt. Von H aus läßt man das gesättigte Oel ebenfalls ununterbrochen in regulirbarem Strahle einer, oder bei größeren Anlagen zwei und mehr Hirzel'schen heizbaren Destillircolonnen

K zufließen. Dabei passirt das durch das Rohr *h* abgehende Oel zunächst den Doppelvorwärmer JJ_1 von unten nach oben. Der untere Theil *J* dieses

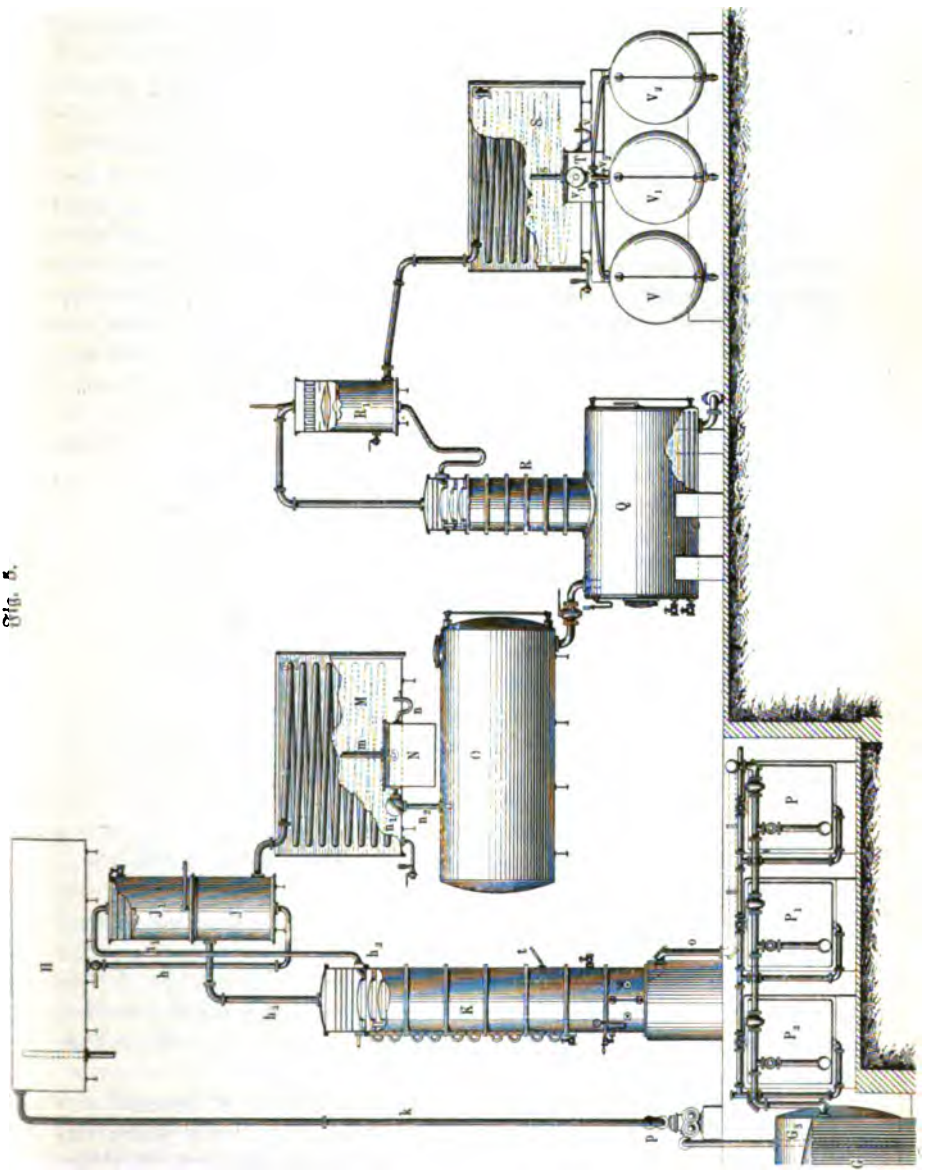


Fig. 5.

Vorwärmers wird durch die von der Colonne *K* abgehenden heißen Dämpfe, der obere Theil J_1 direct durch Wasserdampf geheizt. Durch das Rohr h_1

verläßt das nun gut angewärmte Oel den Vorwärmer und fließt bei h_2 von oben in die Destillationscolonne K ein. Diese unterscheidet sich in ihrer Ausführung dadurch von anderen ähnlichen Colonnen, daß ihre einzelnen Becken oder Abtheilungen mit je einer Dampfheizschlange versehen sind, die derart auf dem Boden des Beckens angebracht ist, daß sie vom durchfließenden Oele bedeckt wird. Das von oben nach unten durch diese Colonne fließende Oel wird in Folge dessen auf diesem ganzen Wege auf einer gleichen Temperatur, nämlich auf 110 bis 115° C., erhalten. Diese Temperatur ist nothwendig, um aus dem Waschöle mit Hülfe eines schwachen, von unten durch die Colonne emporsteigenden Stromes von möglichst trockenem, directem Dampf das Rohbenzol auszutreiben und überzudestilliren. Oben aus der Colonne entweichen durch das Rohr h_3 Wasser und Rohbenzoldämpfe, passiren den unteren Theil J des Vorwärmers, denselben heizend, und gelangen aus diesem in den Condensator M. Aus M fließen Rohbenzol und Wasser in den mit einem Dunstrohre m versehenen Scheidekasten N, aus welchem das Wasser für sich durch das Rohr n abfließt, während das Rohbenzol bei n_1 sichtbar durch n_2 in den Sammelbehälter O abgeht.

Mit einer solchen Hirzel'schen Destillationscolonne von 1000 mm Durchmesser kann man bei continuirlichem Betriebe in je 24 Stunden leicht je 60 cbm gesättigtes Waschöl mit Dampf von nur 4 bis 5 Atm., im äußersten Falle selbst von nur 3 Atm. vollständig abtreiben. Mittelst des Thermometers t läßt sich die Temperatur in der Colonne beobachten und durch Stellen der Ventile zu den Dampfschlangen und zum directen Dampf leicht constant erhalten. Wird diese Destillation bei einer Colonnentemperatur von durchschnittlich 115° C. durchgeführt, so erhält man in O ohne Weiteres ein wenig gefärbtes 50 procentiges Rohbenzol. Läßt man aber die Colonnentemperatur höher, z. B. auf 130° C. und mehr steigen, so destilliren mit dem Rohbenzol Bestandtheile des Waschöls über. Wir werden unten sehen, daß bei einer Colonnentemperatur von 150 bis 160° C. das gesammte Waschöl aus Hirzel's Colonne destillirt (regenerirt) werden kann.

Völlig vom Rohbenzol befreit, geht unten aus der Colonne durch das Rohr o das heiße Waschöl in den geschlossenen Kühler P ab, passirt diesen, sowie der Reihe nach die Kühler P_1, P_2 (eventuell P_3 ꝛc.) und fließt aus dem letzten Kühler P_2 abgekühlt in den Waschölbehälter G (siehe auch Zeichnung der Waschanlage). Das Waschöl befindet sich also in beständiger Circulation. Es wird aus dem Behälter G den Waschern zugepumpt, sättigt sich in diesen mit Benzol, wird gesättigt in den Hochbehälter H gehoben, in der Colonne von dem aufgenommenen Rohbenzol befreit, durch die Kühler P bis P_2 gekühlt und fließt aus diesen zu neuem Gebrauche wieder nach G zurück.

Das 50 procentige Rohbenzol, welches sich im Behälter O sammelt, wird gewöhnlich zu 90 procentigem Rohbenzol rectificirt. Zu diesem Zwecke läßt man aus O eine entsprechende Füllung in die Dampfrectificirblase Q fließen. Diese Blase ist mit einem Colonnenaufsatze R und einem Dephlegmator R_1 versehen. Die aus dem Dephlegmator abgehenden Dämpfe werden in dem Condensator S verdichtet. Aus S fließen nebst etwas Wasser, entsprechend der

durchgeführten Dephlegmirung, zuerst „Vorlauf", dann „90 procentiges Benzol" (man könnte anstatt dessen auch fast absolutes Benzol destilliren); zuletzt „Nachlauf" (Toluol ꝛc.), in den mit einem Dunstrohre *s* versehenen Scheidekasten *T*, aus welchem das Wasser für sich durch das Rohr *v* abfließt, während die Destillate bei v_1 sichtbar, je nach der Stellung des Dreiwegehahnes bei v_2 von einander getrennt, z. B. der Vorlauf in der Vorlage *V*, das 90 procentige Benzol in der Vorlage V_1, der Nachlauf in der Vorlage V_2 aufgefangen werden. Das so gewonnene 90 procentige Rohbenzol ist vollkommen farblos, klar und wasserhell und leicht in der üblichen Weise mit Schwefelsäure und Lauge zu reinigen. — Der in der Rectificirblase *Q* bleibende Rückstand kann für sich gesammelt oder wieder mit dem Waschöle vereinigt werden.

Da das Waschöl bei dem oben beschriebenen Verfahren nicht über 115° C. erhitzt wird, so erleiden seine Bestandtheile keinerlei Zersetzungen und Umsetzungen, wie solche bei Anwendung höherer Temperaturen eintreten. Der Waschölverbrauch ist daher verhältnißmäßig gering. Das Waschöl würde bei Hirzel's Verfahren völlig unverändert und immer brauchbar bleiben, wenn die von der Condensationsanlage kommenden Gase vollkommen von den theerigen Beimischungen frei wären. Die gegenwärtig zur Beseitigung der theerigen Stoffe aus den Koksgasen gebräuchlichen Condensationsanlagen sind mehr oder weniger ungenügend. An manchen Orten führen die von denselben abgehenden Gase noch solche Mengen von Theernebeln, Naphtalin u. dergl. mit, daß das Waschöl, welches alle diese Verunreinigungen zugleich mit dem Benzol aufnimmt, mehr oder weniger schnell dunkel und theerartig wird, je nachdem demselben die Gase mehr oder weniger theerhaltig zuströmen. Dieser Verunreinigung entsprechend verliert das Oel an Absorptionsfähigkeit und wird schließlich zu Absorptionszwecken ganz unbrauchbar. Derart verdorbenes Waschöl enthält oft bis zu 50 Proc. Theerpech und Naphtalin.

Man regenerirt das Oel, indem man dasselbe in gewöhnlichen Destillirblasen vom Pech abdestillirt. Dies Verfahren ist zwar das einfachste, liefert aber ein regenerirtes Waschöl, das nicht allein das Naphtalin des gebrauchten Oeles, sondern zu viele schwerste, über 300° C. siedende Theeröle enthält. — Von bestem Erfolge dagegen ist die Regenerirung des verdorbenen Waschöles in einer heizbaren Hirzel-Colonne bei 150 bis 160° C., wobei man als Destillat ein regenerirtes Waschöl gewinnt, das, abgesehen von einem hohen Naphtalingehalte, aus Theerölen besteht, die größtentheils unter 300° C. sieden. Durch Abscheidung des Naphtalins in einer hierfür eingerichteten Kühlanlage erhält man ein Normalwaschöl von größter Absorptionsfähigkeit für Benzol. Bei der Destillation des verdorbenen Waschöles aus der Colonne gewinnt man als Colonnenabgang ein gutes, gleichmäßiges Weichpech.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist in 12 großen Anlagen im Betriebe. Seine großen Vorzüge bestehen darin, daß man auf einem verhältnißmäßig kleinen Raume die größten Mengen von Koksofengasen waschen und das Waschöl in continuirlichem Betriebe destilliren kann. Schon durch die erste Destillation aus der Colonne gewinnt man 50 procentiges Rohbenzol, durch eine Destillation neben Vorlauf und Nachlauf farbloses 90 procentiges

Rohbenzol. Bei den niedrigen Temperaturen, die zur Verwendung kommen, ist der Dampf- und Wasserverbrauch geringer als bei jedem anderen Systeme, und man kommt mit Dampf von 4 bis 5 Atm. Spannung schon ganz gut aus. Durch die leicht einzustellenden Pumpen kann der Betrieb derart regulirt werden, daß er sich fast automatisch vollzieht und ein Arbeiter zur Leitung desselben genügt. Der Betrieb mit diesen Apparaten ist daher einfach, sicher und äußerst sparsam.

Einen Apparat zur Gewinnung des Benzols aus Koksofengasen hat auch Marks [1]) construirt und für die Compagnie pour la fabrication des compteurs et materiels d'usines à gaz patentiren lassen. Derselbe besteht im Wesentlichen aus rotirenden Trommeln, durch welche die Absorptionsflüssigkeit sowie die Gase große Umwege machen müssen, einestheils um die absorbirende Oberfläche zu vergrößern und anderntheils, um dem Gase auf dem langen Wege Zeit zu lassen, seinen Gehalt an Benzol vollständig abzugeben.

Zur Gewinnung des Benzols und seiner Homologen aus den Gasen der Brandschieferdestillation ist von Chr. Heinzerling [2]) ein Verfahren angegeben worden, welches auf der Anwendung von Kälte beruht (vergl. S. 51). Die bei der Steinkohlen- und Brandschieferdestillation resultirenden Gase werden entweder direct, oder nach der Abscheidung des Theers und Ammoniaks comprimirt, und entweder nach vorheriger indirecter Luft- oder Wasserkühlung auf + 6 bis 10° gekühlt oder direct in eine auf — 10, — 40 oder — 45° gekühlte Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung geleitet. Hier wird der größte Theil des Benzols als Körper von schmalzartiger Consistenz auf der Oberfläche ausgeschieden. Die aus der Salzlösung entweichenden, noch comprimirten Gase passiren dann Behälter, die mit Sieben versehen sind, in denen sich die mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen ablagern und abgeschieden werden und gelangen dann in einen Expansionscylinder, in welchem sie bis auf $^1/_4$ oder $^1/_2$ Atm. Ueberdruck unter gleichzeitiger Arbeitsleistung expandirt werden. Der Cylinder ist von ähnlicher Construction wie bei den mit comprimirter Luft arbeitenden Arbeitsmaschinen. Die bei der Expansion gewonnene Arbeit wird zur Comprimirung von noch nicht vom Benzol befreiten Gasmengen benutzt, während die aus dem Arbeitscylinder entweichenden Gase nach dem Passiren einer weiteren Abscheidevorrichtung für die letzten Spuren mitgerissenen Benzols zur indirecten Kühlung der vorerwähnten Salzlösungen verwendet werden, bevor sie in den Verkohlungsapparaten zur Verbrennung gelangen.

Nach einer Modification des Verfahrens kann man die abgekühlten Salzlösungen entbehren, indem man die comprimirten und abgekühlten Gase sich einfach expandiren läßt. In Folge der dabei auftretenden Temperaturerniedrigung soll sich das Benzol ausscheiden, während zugleich die stark abgekühlten Gase zur Abkühlung neuer Mengen comprimirten Gases benutzt werden sollen.

Dieses Verfahren wurde auf einem oberschlesischen Werke [3]) für Gewinnung des Benzols aus etwa 40 000 cbm Gas pro Tag in einer größeren Versuchs-

---

[1]) Engl. P. 10577, 1897. — [2]) D. R.-P. 66644, 1891; Engl. P. 12390, 1892. — [3]) Chem. Rundschau 1897, S. 102.

anlage zur Anwendung gebracht und etwa 145 000 kg Rohbenzol nach demselben gewonnen. Die Gewinnungskosten stellten sich ausschließlich Verzinsung und Amortisation auf 13,20 Mark pro 100 kg Rohbenzol, so daß in Folge des starken Rückganges der Benzolpreise und anderer ungünstiger Verhältnisse der Betrieb bald wieder eingestellt werden mußte.

G. Lunge und H. von Köler[1]) haben zwei Koksofengas-Rohbenzole, wovon eines durch Absorption und das andere nach dem Verfahren von Heinzerling gewonnen war, untersucht und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

I. Absorptionsbenzol: klare gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Theergeruch; specifisches Gewicht bei 16° = 0,875. Beginn der Destillation bei 18°. Ergebnisse der Fractionirung:

18 bis	28° =	0,01	Proc.	81 bis	91° =	20,44	Proc.
28 „	40° =	0,26	„	91 „	100° =	4,37	„
40 „	50° =	0,15	„	100 „	111° =	8,96	„
50 „	60° =	0,50	„	111 „	140° =	2,27	„
60 „	70° =	1,62	„	140 „	150° =	0,78	„
70 „	81° =	58,92	„	Rückstand	=	0,62	„

Verlust = 1,5 Proc.

II. Compressionsbenzol: Dunkle Flüssigkeit vom Aussehen des Leichtöles der Theerdestillation; specifisches Gewicht bei 16° = 0,893. Beginn des Siedens bei 30°. Ergebnisse der Fractionirung:

30 bis	50° =	0,01	Proc.	120 bis	140° =	4,20	Proc.
50 „	60° =	6,07	„	140 „	150° =	6,25	„
60 „	80° =	26,075	„	150 „	180° =	2,67	„
80 „	90° =	24,61	„	180 „	205° =	3,91	„
90 „	100° =	12,52	„	205 „	280° =	1,35	„
100 „	110° =	5,10	„	280 „	320° =	0,45	„
110 „	120° =	5,66	„	Rückstand (Pech)	=	1,50	„

Verlust = 1,90 Proc.

Durch fractionirte Destillation und mit Hülfe specieller, im Originale genauer beschriebener Bestimmungsmethoden wurden die einzelnen Bestandtheile dieser Destillate, soweit angängig, in reiner Form abgeschieden. Das Endresultat der Untersuchung ergiebt die folgende Tabelle:

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 637.

Bestandtheile	Absorptions-benzol	Compressions-benzol
Benzol	85,10	67,03
Toluol	11,63	15,61
Xylole	1,54	2,18
Höhere Homologe	0,09	6,41
Naphtalin	—	3,79
Höher siedende aromatische Kohlenwasserstoffe	—	1,42
Ungesättigte fette Kohlenwasserstoffe	0,41	0,96
Thiophene	0,46	0,71
Phenole	0,08	0,11
Theerbasen	0,08	0,28
Schwefelkohlenstoff	0,01	—
Methylisocyanür	0,0024	—
Mercaptane	0,00018	—
Rückstand	0,62	1,50

Es ist ohne Weiteres klar, daß die Unterschiede in den beiden Producten nur darauf zurückzuführen sind, daß das Absorptionsbenzol durch nachherige Destillation der Absorptionsflüssigkeit gewonnen wird, wobei alle schweren Producte im Rückstande der Destillation verbleiben.

Auch auf anderem Wege hat man versucht, das Benzol aus Steinkohlengas zu extrahiren, nämlich indem man es durch Salpetersäure, oder eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure leitet. Dies wurde schon 1863 von Leigh patentirt, aber ohne praktischen Erfolg. Das Verfahren wurde von J. A. Kendall von Neuem aufgenommen (Ver. St. Patent 252473, 1882). Er läßt das Gas zuerst durch starke Schwefelsäure gehen, um ihm die ungesättigten Fett-Kohlenwasserstoffe zu entziehen, welche die Nitrirung des Benzols erschweren würden. Zur Bewerkstelligung der letzteren folgt nun eine Passage durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Hierbei kann man die Bildung von Dinitrobenzol nicht vermeiden, und Kendall ging daher gleich davon aus, dieses als Hauptproduct darzustellen. Augenscheinlich war dies aber nicht lohnend, denn eine Modification des Verfahrens (D. R.-P. 24318) soll die vorgängige Entfernung der ungesättigten Fett-Kohlenwasserstoffe unnöthig machen. Man soll nämlich das Gas durch einen Ueberhitzer leiten, bestehend aus theilweise mit Koks oder Holzkohle gefüllten und auf Rothgluth erhitzten Metallröhren. Der Gasstrom wird durch ein Ventil oder eine Gasuhr so regulirt, daß für ein gegebenes Gewicht Gas ein Maximum von Benzol erzeugt wird. Man ermittelt dies, indem man eine abgemessene Probe durch ein Gefäß leitet, welches eine Mischung von 1 Thl. starker Salpetersäure und 5 Thln. starker Schwefelsäure enthält, bis zu dem Punkte, daß ein Farbenwechsel die Sättigung der Säure mit Benzol anzeigt. Das gebildete Dinitrobenzol wird mit Wasser ausgefällt, getrocknet und gewogen. Diese Probe wiederholt man, bis die besten Verhältnisse für den gegebenen Fall ermittelt worden sind. So wurden z. B. gute Resultate er-

halten, als man 8000 Cubikfuß Gas pro Stunde durch neun gußeiserne Röhren von 20 cm Weite streichen ließ, von denen jede auf eine Länge von 3 m der Erhitzung ausgesetzt war. Die Ueberhitzung vermindert den Leuchtwerth des Gases, soll aber die Menge des Gases um 5 bis 40 Proc. vermehren und das Gas zur directen Production von Nitrobenzol oder Dinitrobenzol ohne vorgängiges Waschen mit concentrirter Schwefelsäure tauglich machen. — Kendall's Verfahren ist im Großen von Sadler u. Co. in Middlesborough ausgeführt worden, welche Firma die dadurch erhaltenen Producte auf der Erfindungsausstellung in London 1885 zeigte[1]).

Dies Verfahren war, nachdem die aus Dinitrobenzol und -toluol, resp. Phenylen- und Tolulyendiamin derivirenden Farbstoffe in der Baumwollfärberei eine nicht unbedeutende Rolle spielten, nicht ohne Werth, und thatsächlich brachte auch die Firma Sadler u. Co. nicht unbeträchtliche Mengen der auf diesem Wege hergestellten Dinitrokohlenwasserstoffe in den Handel. Seitdem uns aber in den Gasen der Koksfabrikation eine so ergiebige Benzolquelle eröffnet worden ist, dürfte es, wie die anderen auf Entziehung des Benzols aus Leuchtgas beruhenden Verfahren der Benzolgewinnung, bedeutungslos geworden sein.

B. Theer (und Ammoniak) als Nebenproducte der Koksfabrikation.

Wir haben oben (S. 20) gesehen, daß vor mehr als hundert Jahren von Stauf ein einigermaßen erfolgreicher Versuch zur Gewinnung des bei der Verkokung von Steinkohle entstehenden Theers gemacht wurde. Es kann nicht Wunder nehmen, daß dies bald in Vergessenheit gerieth; denn erstens muß man bald bemerkt haben, daß damals für Steinkohlentheer keine lohnende Verwendung bestand, und zweitens wurde sehr wahrscheinlich dabei schlechterer Koks gemacht.

Lange nachdem man die Gewinnung von Theer und Ammoniak als eine sehr werthvolle Beigabe der Leuchtgasfabrikation erkannt hatte, glaubte man bestimmt, daß auf diesem Wege nur ein minderwerthiger Koks, ähnlich dem Retortenkoks der Gasfabriken, erhalten werden könnte, und daß der für hüttenmännische Zwecke, ganz besonders für Hohöfen, bestimmte Koks sich nur in „Bienenkorb"-Oefen oder etwas der Art darstellen lasse, wo man nicht durch Vorrichtungen zur Behandlung der Gase oder der daraus condensirbaren Producte gehindert würde. Allerdings war schon seit längerer Zeit erwiesen worden, daß wenigstens die brennbaren Gichtgase der Koksöfen zu etwas Lohnenderem dienen könnten, als dazu, die benachbarten Halden bei Nacht zu erleuchten, und die verbesserten Koksöfen von Appolt, Smet, Coppée u. A. m. sind seit 30 Jahren in Deutschland, Belgien und Frankreich allgemein angewendet worden, während in England nichts den Glauben der Hohofen-Männer an die Unfehlbarkeit des Bienenkorbofens erschüttern konnte. Aber selbst auf dem Continente glaubte man, daß zwar die Gichtgase sehr vortheilhaft zur Erzeugung der Hitze zur trockenen Destillation der Kohle verwendet werden könnten, daß

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 475.

aber jeder Versuch, dabei Theer und Ammoniak zu condensiren, nothwendiger Weise die Qualität des Koks schädigen müsse. Erst in neuerer Zeit ist dieser Glaube als durchaus irrig erkannt worden.

Man schätzte die in Großbritannien zur Koksfabrikation verbrauchten Kohlen schon vor 10 Jahren auf 11 bis 12 Millionen Tonnen jährlich, gegenüber höchstens 10 Millionen, welche zur Leuchtgasfabrikation destillirt werden. Die Menge der bisher weggeworfenen flüchtigen Nebenproducte der Koksfabrikation beläuft sich auf etwa 2 Millionen Tonnen im Jahre. In den Vereinigten Staaten wurden im Jahre 1896 fast 13 Millionen Tonnen Koks fabricirt so gut wie ganz in Bienenkorböfen (vergl. S. 27), also ohne Gewinnung von Theer und Ammoniak. Allerdings werden wir sehen, daß der Theer, welcher in den in Großbritannien als fast allgemeiner Typus eingeführten Bienenkorböfen erzeugt werden kann, eine von dem Gasretortentheer ganz verschiedene Substanz ist, und daß es sehr fraglich ist, ob seine Ansammlung lohnt, aber die Sache steht ganz anders mit dem Theer aus den geschlossenen, auf dem Continente seit Langem eingeführten Oefen, welcher normalem Gastheer so gut wie gleich steht. Dieser Unterschied in den Theeren rührt von zwei Umständen her: erstens davon, daß in den Bienenkorböfen und allen ihnen ähnlichen Oefen Luft in die Verkokungskammer eintritt, und zweitens davon, daß in diesen Oefen die Temperatur eine viel niedrigere als die in den geschlossenen Oefen und den Gasretorten ist.

Wenn man von dem verfrühten Versuche Stauf's absieht, ist das Verfahren zur Gewinnung von Theer und Ammoniak als Nebenproducten der Koksfabrikation in Frankreich entstanden, und ist merkwürdig lange Zeit beinahe auf demselben Punkte stehen geblieben, bis beinahe plötzlich um das Jahr 1881 neues Interesse an diesem Gegenstande erwachte, und dasselbe mit fast fieberhafter Thätigkeit aufgenommen wurde, ganz besonders in Deutschland, dann auch in England, aber viel weniger in Frankreich selbst. Es scheint, daß der erste Apparat der Art von Knab aus St. Denis im Jahre 1856 zu Commentry construirt wurde [1]); aber die Condensation von Theer und Ammoniak aus seinen Oefen wurde erst später von Haupart und Carvès eingeführt. Den Hauptvortheil der Knab'schen Oefen sah man in dem Anwachsen des Koksausbringens von 54 oder 56 auf 62,55 Proc.

Knab's (oder vielmehr Haupart und Carvès') Priorität ist durch eine Anmerkung in Dingler's Journal (250, 524) bestritten worden, wonach schon 1854 fünfzig Pauwells-Dubochet'sche Koksöfen bei Saarbrücken in Arbeit gestanden hätten; aber Gurlt [2]) zeigt, daß damals in den Dubochet-Oefen zu Saarbrücken kein Theer erzeugt, und vielmehr alle Destillationsproducte zur Heizung der Verkokungskammer verbrannt wurden. Aus der Beschreibung der Pauwells-Dubochet-Oefen, welche Oechelhäuser 1860 zu La Villette bei

[1]) Beschrieben in Armengaud's Génie industriel 1859, Aug., p. 71; Dingler's Journ. 1859, 154, 97. Vergl. für die folgenden geschichtlichen Notizen auch Gurlt, Bereitung der Steinkohlenbriquettes, S. 28; Hüssener, in Stahl und Eisen, 1883, S. 397, und W. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 603. — [2]) Brief an W. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 603.

Paris in Thätigkeit sah [1]), scheint hervorzugehen, daß sie damals schon seit längerer Zeit ausgezeichneten Schmelzkoks neben ziemlich armem Leuchtgas machten, welches mit dem reicheren Gase aus gewöhnlichen Gasretorten gemischt wurde. Die Temperatur in diesen Oefen war viel niedriger als in den Knab-Oefen. Theer und Ammoniak mußten dabei nothwendiger Weise condensirt werden, da das Gas für Leuchtzwecke verwendet wurde; in der That bemerkt E. A. Behrens, welcher später dieselbe Anlage beschreibt [2]), daß das Ausbringen an Theer dabei 4,67 Proc. betrug und daß derselbe viel leichter als Retortentheer und ärmer an Naphtalin und Phenolen war (die von ihm angegebene Zahl 1,2 für das specifische Gewicht scheint irrthümlich zu sein). Wie es scheint, wurden diese Oefen nur wegen des höheren Werthes des Koks (35 Frcs. gegenüber 20 Frcs. für Retortenkoks) eingeführt und sind in La Billette schon seit einiger Zeit aufgegeben worden.

Um dieselbe Zeit (1861) wurden von Jones und von Blackwell Patente entnommen, um durch einfache Vorrichtungen Theer und schwaches Ammoniakwasser beim Verkoken von Kohle in Haufen — wie man sich leicht denken kann, ohne irgend welchen Erfolg — zu gewinnen. Jones' [3]) Verfahren ist von W. Smith beschrieben worden.

Knab's erster Ofen besaß nur Feuerzüge unter der Ofensohle, und wurde bedeutend verbessert von Carvès, unter dessen Leitung zu St. Etienne 88 Knab-Oefen gebaut wurden, welche aber später wieder eingingen. Carvès führte zu Commentry zuerst die Heizung der Oefen durch Seitenzüge außer den Sohlencanälen ein. Diese Oefen, wie sie 1862 in Arbeit standen, sind von Gaultier de Claubry beschrieben worden [4]). Die Gase und Dämpfe, welche aus den geschlossenen Koksöfen entwichen, wurden in eine durch Luft gekühlte Hydraulik geführt, wo Theer und Ammoniak sich condensirten, während die Gase fortdauernd durch Exhaustoren abgesaugt und zur Heizung der Koksöfen verwendet wurden, indem sie aus einem ringförmigen Brenner ausströmten, während Luft in dessen inneren Raum eintrat. Zur besseren Gewinnung der condensirbaren Producte ging das Gas zuerst durch mit Wasser gespeiste Kokscrubber und darauf durch eine Batterie von 500 senkrechten Bleiröhren von 10 mm Weite, welche von außen durch Wasser gekühlt wurden. Aus 100 Thln. Kohle soll man erhalten haben:

Groben Koks	70,00	Proc.
Kleineren Koks	1,50	„
Abfallkoks	2,50	„
Graphit	0,50	„
Theer	4,00	„
Ammoniakwasser	9,00	„
Gas	10,58	„
Verlust	1,92	„
	100,00	Proc.

[1]) Dingler's Journ. 160, 394; Wagner's Jahresber. 1861, S. 674. — [2]) Journ. f. prakt. Chemie 206, 277. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 604. — [4]) Bull. Soc. d'Encourag. 1862, p. 581.

Barré erwähnt 1863 7 t Ammoniakwasser und 7 t Theer aus 100 t Kohlen.

Die Knab-Carvès-Oefen führten sich allmälig etwas weiter ein. 1866 bis 1873 wurden 53 derselben zu Bessèges, und 1879 100 Oefen zu Terrenoire bei St. Etienne erbaut. Die Oefen zu Bessèges sind ausführlich von Angus Smith[1]) beschrieben worden, welcher mit großem Scharfblick dieses System sehr warm zu einer Zeit empfahl, wo in England es noch kaum irgend Jemand beachtet hatte.

Weitere Aufmerksamkeit wurde auf die Carvès-Oefen von H. Simon gelenkt, der darüber im Mai 1880 im Iron and Steel Institute einen Vortrag hielt, ohne damals einen sofortigen Eindruck damit zu machen.

Die in Bessèges 1880 arbeitenden Carvès-Oefen sind in dem Bulletin de la Société de l'industrie minerale, vol. 9, p. 283, ausführlich beschrieben und gezeichnet[2]). Nach vielen Versuchen machte man sie nur 60 cm weit, um die Hitze gründlich durchdringen zu lassen. Ueber einem kleinen Roste befindet sich die Oeffnung eines Rohres, welches die beim Koksproceß entstehenden, ihres Theers und Ammoniaks vorher beraubten Gase zuführt, und hier werden sie verbrannt. Die Verbrennungsgase streichen unter die Koksofensohle, dann in die Höhe in den obersten der drei Seitenzüge und herab durch diese Züge in den Hauptcanal, welcher zum Kamin führt. Die flüchtigen Verkokungsproducte entweichen aus dem Innern des Ofens durch ein Abzugsrohr, gehen von da durch ein System von liegenden, außen mit Wasser gekühlten Röhren und dann durch Scrubber, wo sie von Theer und Ammoniak befreit werden, um dann in die Verbrennungskammer einzutreten.

Die neuesten Modificationen der Carvès-Oefen werden unten beschrieben werden.

Pernolet's Koksofen[3]) ist dem von Knab sehr ähnlich. Aus Gurlt's Beschreibung (a. a. O.) scheint hervorzugehen, daß die Oefen heißer als die von Knab gingen. Die Condensationsvorrichtungen wurden ihnen von Benut und Renant angefügt und scheinen sehr gut construirt worden zu sein, aber über den Gang der Oefen selbst macht Steavenson einen sehr ungünstigen Bericht[4]).

1873 machte Aitken aus Falkirk den Vorschlag, auch aus Bienenkorböfen Theer und Ammoniak abzusaugen, was 1879 weiter verfolgt wurde[5]).

1879 schlugen Ströhmer u. Schultz vor (D. R.-P. 8174), die Gase und Dämpfe aus Koksöfen durch ein bewegliches Rohr abzuleiten, ehe sie Zeit hätten, durch die Hitze der Mauerwerke zersetzt zu werden. Damit die Qualität des Koks nicht durch zu schnelles Absaugen der Gase leide, soll die bewegliche Röhre durch einen automatischen Druckregulator gehoben oder gesenkt werden. Dieses Verfahren wurde zu Plauen bei Dresden versucht, aber ohne Erfolg.

---

[1]) 14th and 15th Report of the Alkali Acts, for 1877 and 1878, p. 49 ff. — [2]) Dingler's Journ. 250, 254. — [3]) Armengaud, Génie industriel 1870, Juin, p. 281; Dingler's Journ. 197, 411. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 115. — [5]) Watson-Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 604.

1880 patentirte H. C. Bull einen dem Aitken'schen ziemlich ähnlichen Ofen.

Um dieselbe Zeit construirte Ed. Fischer einen Ofen zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus bituminösen Schiefern und besonders aus Braunkohlenklein, wie er in Böhmen in ungeheuren Halden angesammelt ist. Das Verfahren soll sich bewährt, aber einen mittelmäßigen nur für häusliche Feuerung brauchbaren Koks ergeben haben [1]).

Bis zum Jahre 1881 hatte man keines der Verfahren zur Gewinnung von Theer und Ammoniak bei der Koksfabrikation in jeder Beziehung brauchbar gefunden, namentlich was die Qualität des Koks betraf, und eine hierauf bezügliche Preisfrage, welche 1870 von dem Berliner Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes gestellt wurde, verfiel Mangels einer Lösung. Die eine wirkliche Ausnahme in dieser Regel, der Carvès-Ofen, war außerhalb eines verhältnißmäßig kleinen Kreises kaum bekannt. Während viele verschiedene Oefen bekannt waren, welche die Hitze der Gichtgase verwertheten, und thatsächlich solche Oefen auf dem Continent sehr weit verbreitet waren, wurde die weitere Aufgabe, den Theer und das Ammoniak zu gewinnen, ohne der Qualität des Koks für den Gebrauch an Hochöfen irgendwie zu schaden, stillschweigend oder ausdrücklich für unlösbar angesehen.

Im Jahre 1881 erwachten die Koksfabrikanten fast plötzlich zu der Erkenntniß, daß der lange bewährte Erfolg der Carvès-Oefen in Wirklichkeit bestehe, und daß man diese Oefen noch verbessern könne. Unter den Bahnbrechern in dieser Richtung muß man die Herren Albert Hüssener aus Essen für Deutschland und Jameson und Simon für England nennen; aber ihnen folgte eine Legion Anderer auf dem Fuße nach. Wir werden es nicht unternehmen, alle die während der letzten Jahre patentirten Koksöfen im Einzelnen zu beschreiben, was auch eine entsprechende Menge von Abbildungen nöthig machen würde; wir werden nur die verschiedenen Patente aufzählen, mit Hinweisung auf die Stellen, wo die Beschreibungen zu finden sind, und werden dann einige der wichtigsten und am weitesten eingeführten Constructionen zur genauen Beschreibung und Abbildung auswählen. Wir berücksichtigen dabei keine solche Erfindungen, welche sich nur auf Verwerthung der Koksofengase zur Heizung, behufs Vermehrung des Koksausbringens, beziehen.

Folgende Patente für Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak sind neuerdings ertheilt worden:

Ströhmer & Schultz (D. R.-P. 13395; 16807).
H. Aitken (D. R.-P. 28068).
U. Hegener (D. R.-P. 13996).
Th. Hornig (D. R.-P. 21908; 23670).
F. Lürmann (D. R.-P. 13021; 15512; 16134; 16741; 17055; 17179; 17203; 17661; 18128; 18927; 20205; 20211; 22602; 29088; 29557; 31660).

[1]) Hüssener, Stahl und Eisen 1883, S. 409.

L. Semet & E. Solvay (D. R.-P. 18 935; 53 487). Mit diesen Oefen angestellte Versuche sind von Ch. Demant in der Revue universelle des Mines, 13, 593 und in Wagner's Jahresber. 1883, S. 1220 beschrieben. Wir werden den Ofen weiter unten besprechen.
G. Hoffmann (D. R.-P. 18 795).
C. Otto & Co. (D. R.-P. 13 156; 16 436; 16 840; 19 040; 20 908; 24 586; 31 004; 31 590; 32 520; 34 431; 37 062; 37 280; 50 982; 80 145; 88 200; 90 499). Ihre Oefen, die in Deutschland am weitesten verbreiteten, werden später im Einzelnen beschrieben werden.
J. Jameson (Engl. P. 1947, 5076 und 5498, alle von 1882; D. R.-P. 24 915; 25 676; 27 694). Seine Koksöfen stellen Versuche zur Verbindung des Bienenkorbofens mit Theer- und Koksgewinnung vor, und werden unten beschrieben werden.
A. Hüssener (D. R.-P. 16 923; 20 196).
H. Simon (als Mittheilung von F. Carvès: Engl. P. 554, 1883; 15 920, 1884).
H. Simon & Watson Smith (Engl. P. 4871, 1883).
H. Hutchinson (Engl. P. 2843, 1883).
O. Ruppert (D. R.-P. 24 404; 26 307).
R. von Soldenhoff (D. R.-P. 25 824; Engl. P. 11 967, 1885).
A. Klönne (D. R.-P. 25 673).
Hiltawski & Kahnert (D. R.-P. 24 438).
Schlesische Kohlen- und Kokswerke in Gottesberg (D. R.-P. 25 825; 26 421).
H. Herbertz (D. R.-P. 15 086; 17 873; 25 526; 27 506; 31 906; 34 286).
Th. Bauer (D. R.-P. 28 530; 32 235; 32 660; 41 901; 67 275; 73 701).
Th. Nicholson (Engl. P. 358, 1884).
C. E. Bell (Engl. P. 443, 1884).
J. McCulloch & Th. Reid (D. R.-P. 31 158).
A. M. Chambers & T. Smith (D. R.-P. 31 169).
H. Stier (D. R.-P. 26 897; 35 120).
F. Wittenberg (D. R.-P. 26 132).
A. Zwillinger (D. R.-P. 29 888).
Gebrüder Röchling (D. R.-P. 33 956; 35 001; 38 312).
Lothringer Eisenwerke zu Ars (D. R.-P. 32 841).
J. Quaglio (D. R.-P. 36 357; 41 566).
Joh. Schmalz (D. R.-P. 37 182).
J. Collin (D. R.-P. 36 518; 76 634; 80 820; 93 937).
F. Ströhmer (D. R.-P. 46 595).
F. Brunck (D. R.-P. 51 518; 73 504; 89 775).
Th. von Bauer & Rüderer (D. R.-P. 50 331).
C. Otto & F. W. Lürmann (D. R.-P. 52 206).
W. Fritsch (D. R.-P. 52 134).

O. Dilla (D. R.-P. 53 860).
M. Fromont (D. R.-P. 54 156).
J. Berres & J. Reiter (D. R.-P. 55 064).
M. Kleist (D. R.-P. 56 488; 56 489; 59 635).
The Economic Gas- and Coke-Co. (D. R.-P. 59 893).
F. Stauber (D. R.-P. 61 532; 67 189).
H. Borgs (D. R.-P. 65 134).
J. Leschhorn (D. R.-P. 67 099).
G. Martin (D. R.-P. 72 803).
H. Sallen (D. R.-P. 78 640).
G. Magirius (D. R.-P. 78 927).
H. Stinnes (D. R.-P. 88 389).
J. W. Reinhaus (D. R.-P. 94 010). Eine Besprechung dieses Ofens folgt später.
Actien-Gesellschaft für Kohlendestillation (D. R.-P. 94 049).
A. Maderspach & A. Siersch (Oesterr. P. 1882). Wagner's Jahresber. 1882, S. 41; 1886, S. 1068; 1887, S. 19.
Gaseous and Liquid Fuel Supply-Co. (Industries **13**, p. 32; Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 493).

Beschreibungen der meisten dieser Patente sind von F. Fischer zusammengestellt worden in Dingler's Journ. **248**, 249; **250**, 456 und 521; **252**, 253 und 283; **253**, 372; **256**, 359 u. f.; ferner in Chem. Industrie 1888, S. 90; 1889, S. 488 und Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, S. 252; 1890, S. 179, 305, 389, 438, 636; 1891, S. 419, 696; 1892, S. 22, 335, 493; 1893, S. 177, 178; 1894, S. 89, 168, 269; 1895, S. 57, 269, 320; 1896, S. 627, 628; 1897, S. 256, 735; 1898, S. 85, 798.

Eine Uebersichtstabelle der bis 1884 bekannten Oefen ist von W. Smith in dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 605, ausführlicher, mit Zeichnungen, im Journ. of the Iron and Steel Institute für 1884 gegeben worden. Sehr wichtige Abhandlungen über viele dieser Oefen, mit vielen Zeichnungen, sind diejenigen von A. Hüssener (Stahl und Eisen 1883, S. 397), C. Otto (ebendas. 1884, S. 396), F. Lürmann (Stahl und Eisen 1892, S. 186) und G. Hilgenstock (Glückauf 1896, S. 497).

Sehr beachtenswerthe Mittheilungen über Koksöfen, namentlich die im Saargebiet üblichen, machte auch R. Remy (Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1890, S. 101; Zeitschr. f. angew. Chemie 1890, S. 327), auf welche hiermit verwiesen werden soll. Englische Kokereien bespricht A. Dannenberg (Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1894, S. 218; Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 352). Eine auf neueren Erhebungen beruhende Aufstellung über Koksöfen gab endlich Truchot in einem auf dem Congreß für angewandte Chemie 1898 gehaltenen Vortrage, welcher im Auszug in der „Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1898, S. 263 zu finden ist.

Wir können, nach Watson Smith, die verschiedenen Formen der „Theergewinnungsöfen“, wie wir die zur Gewinnung von Theer und Ammoniak bestimmten Koksöfen der Kürze halber nennen wollen, von drei Grundformen

ableiten, nämlich erstens dem Bienenkorbofen, einer Art überwölbtem Meiler, in welchen Luft zugelassen wird, um einen Theil der Kohlen zur Erhitzung der Hauptmasse zu verbrennen; zweitens den Coppée-Ofen, und drittens den Knab-Carvès'schen, Pauwells-Dubochet'schen und Semet-Solvay'schen Ofen. Beide letzteren gehören zu den liegenden, geschlossenen Oefen, und sind so eingerichtet, daß die bei der trockenen Destillation entweichenden Gase zur Heizung der Oefen von außen verwendet werden, aber keine Luft in das Innere der Verkokungskammer eintritt. Der Hauptunterschied zwischen ihnen ist folgender: Beim Coppée-Ofen sind eine große Zahl Oeffnungen im oberen Theil der Seitenwände vorhanden, entsprechend einer ebenso großen Zahl von parallelen, senkrechten Zügen, welche zwischen je zwei Oefen nach abwärts führen und in welche Luft zur Verbrennung der Gase eintritt, während die Flamme schließlich unter die Ofensohle geht. Der Knab-Carvès- und Semet-Solvay-Ofen aber wird durch horizontal zwischen je zwei Oefen im Zickzack hin- und hergehende Züge geheizt.

Die stehenden Oefen nach Appolt's System sind ebenfalls zur Gewinnung von Theer ꝛc. eingerichtet worden, aber anscheinend ohne viel Erfolg, weshalb wir sie nicht näher beschreiben werden.

I. Modificirte Bienenkorböfen.

Zu dieser Grundform gehören die Meiler von Jones und von Blackwell, wo Theer und Ammoniak durch unterirdische Röhren gesammelt wurden, während die Gase durch den Quandelschacht hinaufstiegen und nutzlos verbrannten. Wirkliche Bienenkorböfen mit Wiedergewinnungseinrichtung sind die von Aitken und von Jameson, welche einander sehr ähnlich sehen. Aitken bläst in seinen Ofen Luft oberhalb des Koks ein, zugleich mit den von den Condensations- und Waschcinrichtungen kommenden Gasen, und saugt die entwickelten Gase und Dämpfe nach abwärts durch die Sohle des Ofens vermittelst dreier durchlöcherter Zugcanäle, welche sich in einen Hauptcanal vereinigen, ehe sie in die Condensationsvorrichtung eintreten.

Der Hauptzweck von Jameson's Erfindung (Engl. P. 1947 und 5076, 1882) war der, die schon vorhandenen Bienenkorböfen möglichst zu verwerthen und sie nur der Gewinnung von Theer und Ammoniak anzupassen. Er bringt eine Absaugungsröhre mit Hahn unter der Ofensohle an, außerdem zwei kleinere Röhren, durch welche die Gase und Dämpfe in passenden Zeiträumen wieder zurückgeführt werden. Der Ofen wird in gewöhnlicher Art gefüllt; sobald oben die Entflammung eingetreten ist, läßt man die weitere Saugröhre langsam wirken und bewirkt so ein allmäliges Absaugen der Gase und Dämpfe. Da dies die Menge des Koks verringert und ihn zu weich macht, so läßt Jameson einen Theil oder das Ganze der abgesaugten Gase und der Theerdämpfe durch die kleineren Röhren in einen anderen Ofen eintreten, welcher schon in einem weiter vorgerückten Stadium der Verkokung begriffen ist, damit der Kohlenstoff der Gase und Dämpfe sich in den Poren des schon gebildeten Koks absetze, während der Wasserstoff an der Oberfläche der Masse verbrennt oder entweicht.

Er beschreibt auch noch mehrere andere Ausführungsmethoden, z. B. Zusatz von seiner werthvollen Theile beraubtem Theerpech.

Weiterhin schlägt Jameson vor (Engl. P. 5498, 1882), solche Kohlen oder Schieferarten, welche sich sonst schwer oder gar nicht verkoken lassen, wie die auf den Halden aufgespeicherte Staubkohle, ebenfalls nach dem Principe der theilweisen Verbrennung in einem dem Flammofenprincipe nachgebildeten Koksofen zu behandeln; etwa in der Art, daß eine Rostfeuerung und Flammofenfeuerbrücke an seinen modificirten Koksofen angebaut werden, so daß die Flamme aus der Rostfeuerung über die dicke Kohlenmasse auf der Ofensohle hinwegstreichen und in den Kaminzug gelangen kann, während der Absaugungsproceß für die Gase und Dämpfe in dem Raume unterhalb der durchbrochenen Ofensohle, auf der die verkokende Kohle liegt, vor sich geht. Dieses Verfahren soll man auch zur Abröstung von Erzen behufs Gewinnung von Nebenproducten, und zur Darstellung ziemlich reiner Kohlensäure aus Kalkstein, oder zu Sublimationsprocessen anwenden können.

Ausführliche Berichte über die Jameson-Oefen giebt der Erfinder selbst[1]). Er führt eine Reihe von Einwendungen gegen die Heizung von Koksöfen von außen durch Gase an, welchem Verfahren er die Verbrennung des an der Oberfläche liegenden Koks vermittelst des nach unten gerichteten Saugprocesses vorzieht. Wir wollen auf seine Theorien, denen so viele Thatsachen widersprechen, nicht eingehen, um so mehr, als seine eigenen Ideen über die Verwendung der Koksofengase für andere Zwecke eingestandenermaßen noch unklar waren. W. W. Pattinson giebt als Durchschnittsausbringen pro Tonne Kohlen nach diesem Verfahren an: 4,5 kg schwefelsaures Ammoniak, 36 Liter Oel und 12000 Cubikfuß (336 cbm) Gas. Die Kosten der Einrichtung, d. h. der neuen Theile, betragen 200 bis 400 Mk. pro Ofen. Das Ausbringen an Koks sei „eher besser als in den gewöhnlichen Koksöfen", nämlich 50 bis 65 Proc. aus Kleinkohle von Northumberland, oder 67½ bis 70 Proc. aus Kokskohle von Durham (jedenfalls weit geringer als aus geschlossenen Oefen nach dem Typus von Coppée oder Carvès).

In seinem 1885 gehaltenen Vortrage verbreitet sich Jameson ausführlich über die Gründe, warum sein Verfahren, obwohl es in die Hände der tüchtigsten Praktiker kam und an vielen Orten ohne Rücksicht auf die Kosten durchgearbeitet wurde, den von dem Erfinder und Anderen gehegten Erwartungen nicht entsprochen habe. Dabei beschreibt er Modificationen, welche die Ofensohlen luftdichter machen und das Gas besser abkühlen sollen, um mehr Theer und Oel zu gewinnen.

Wir werden später sehen, daß der in dem Jameson-Ofen erzeugte Theer, welchen der Erfinder selbst als „Oel" bezeichnet, ganz und gar verschieden vom Gastheer, nämlich ein Erzeugniß niederer Temperatur ist, welches wesentlich aus fetten Kohlenwasserstoffen, ähnlich dem Schieferöl und Braunkohlentheer, zusammengesetzt ist. Er hat aber weit geringeren Werth als die oben genannten Substanzen, weil sein specifisches Gewicht im Verhältniß zu ihnen sehr hoch

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 114, 228, 405; 1885, p. 314.

ist, und es besteht wenig Aussicht, ihn zur Darstellung von Brenn- oder Schmierölen zu verwerthen. Die Idee von C. E. Bell[1]), den Jameson-Theer dadurch zu „verbessern", daß man ihn durch glühende Röhren leitet, muß man trotz der Empfehlung von Armstrong[2]) für völlig unpraktisch halten, wie wir noch sehen werden. Dieser Theer bleibt also ein Gegenstand von geringem Werthe.

Unzweifelhaft ist auch das Ausbringen von Ammoniak aus den Jameson-Oefen kein gutes, trotz interessirter Behauptungen, und jedenfalls geringer als aus geschlossenen Koksöfen. Die Zulassung von Luft muß unbedingt sehr ungünstig in dieser Beziehung wirken, obwohl die niedrige Temperatur des Ofens sonst der Ammoniakbildung günstig wäre. Jedenfalls wird ein Theil des Ammoniaks direct verbrannt.

Unser Gesammturtheil über den Jameson-Ofen, von dem einige Zeit lang so viel Aufhebens in England gemacht wurde, kann also kein günstiges sein.

Es sei nur noch ein Versuch in ähnlicher Richtung erwähnt. H. Hutchinson (Engl. P. 2843, 1883) glaubt nach Belieben harten Koks und an Benzol reichen Theer erhalten zu können, indem er die Verbrennungstemperatur schnell ansteigen läßt, oder aber weichen Koks und paraffinreichen Theer durch langsame Führung des Processes. Das erstere soll man bewirken durch Einführung von heißer Luft vermittelst zahlreicher kleiner Canäle in gewöhnliche Koksöfen, um die Verkokung zu beschleunigen und die Temperatur zu steigern, wobei die Nebenproducte durch Abzüge im oberen Theile des Ofens entfernt werden. (Daß ein unter solchen Umständen entstehender Theer sehr „reich an Benzol" sein sollte, ist sehr zweifelhaft.) Er schlägt auch vor, Heizgas oder Leuchtgas dadurch darzustellen, daß man zugleich mit der Luft überhitzten Dampf durch ein durchbrochenes Rohr einleitet, welches im Mittelpunkte des Ofens inmitten der Kohle steht.

Unter allen Umständen bleibt es eine unbestrittene Thatsache, daß kein Koksofen der „offenen" Art, wo Luft in die Verkokungskammer eingelassen wird, einen dem gewöhnlichen Steinkohlentheer ähnlichen Theer ergiebt, das heißt einen solchen, welcher beträchtliche Mengen von Benzol, Naphtalin, Anthracen und anderen aromatischen, zur Fabrikation künstlicher Farbstoffe brauchbaren Substanzen enthält.

Einige der Theergewinnungsöfen behalten die Grundform des Bienenkorbofens bei, aber in solcher Modification, daß der Ofen ein geschlossener wird, indem keine Luft eintritt, während Theer und Ammoniak ausgegeben werden und die ganze Heizung durch das Rückstandsgas geschieht. Das gilt von einem der von Pernolet construirten Oefen und auch von demjenigen von Klönne (D. R.-P. 25673). Dieser saugt die Gase von oben ab und heizt die Ofensohle durch die nach der Condensation übrig bleibenden Gase,

---

[1]) Engl. P. 9510, 1884: ausgedehnt auf Hohofentheer in Engl. P. 12681, 1884.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 451.

bis zu dem Punkte, wo Theer und Ammoniak möglichst ausgetrieben sind. Dann beginnt das zweite Stadium des Processes, wobei man die Gase nicht in die Hydraulik, sondern in einen senkrechten Seitenzug leitet, indem zugleich etwas Luft von vorn in den unteren Theil des Ofens eingeleitet wird, und die theilweise verbrannten Gase späterhin durch vorgewärmte Luft vollständig verbrannt werden. — Dieser Ofen bildet mithin ein Bindeglied zwischen den offenen und geschlossenen Koksöfen, scheint aber keine große Anwendung gefunden zu haben.

Die einzige Möglichkeit, auch Bienenkorböfen vortheilhaft auf Nebenproducte zu betreiben, scheint darin zu liegen, daß man die Verkokung durch theilweise Verbrennung der Kohle aufgiebt und die Oefen thatsächlich ganz wie Coppée'sche oder Carvès-Oefen durch Heizung von außen betreibt. Dies ist bei einer Anzahl von Koksöfen auf der Zeche Shamrock in Westfalen geschehen. Die dort errichteten 12 Oefen sind in dem D.-R.-P. von C. Otto & Co. und der Bergwerksgesellschaft Hibernia & Shamrock (Nr. 37 280, vom 21. März 1886) beschrieben. Diese Oefen haben die bekannte Bienenkorbgestalt, sind aber mit Canälen unter der Sohle versehen, in welche das gewonnene Gas und die erhitzte Luft eingeleitet werden. In der Erhitzung der Verbrennungsluft durch Regeneratoren, nach dem Princip von Siemens oder einem beliebigen anderen, liegt der Kernpunkt der Sache, weil ohne diese Vorwärmung augenscheinlich die Oefen nicht heiß genug gehen. Die Regeneratoren (Lufterhitzer) werden am bequemsten in oder über der zwei Ofenreihen trennenden Wand angebracht; es liegen je zwei Regeneratoren neben einander, wovon der eine die Wärme der ihn durchstreichenden Verbrennungsproducte aufnimmt, während der andere die bei einer früheren Operation aufgenommene Wärme an die zur Verbrennung des Gases unter der Sohle nothwendige Luft abgiebt. Alle Stunden wird die Zugrichtung vermittelst Wechselklappen umgesteuert, so daß die beiden Lufterhitzer ihre Functionen vertauschen. Die sich in dem Innern des Ofens (der Verkokungskammer) entwickelnden Gase werden durch Oeffnungen in den Scheiteln der einzelnen Oefen abgesaugt, zuerst in eine gemeinsame Vorlage, dann durch Kühl- und Waschapparate, und werden dann, also nach Abscheidung des Theers und Ammoniaks, durch dieselbe Pumpe unter die verschiedenen Ofensohlen gepreßt. Die Einrichtungen ähneln ganz den für die Coppée-Otto'schen Oefen (siehe unten) ausgeführten. — Mit diesen Oefen, welche eine Normalfüllung von 80 Ctr. Kohlen in 55 Stunden abtreiben, erhält man auf Zeche Shamrock 80 Proc. großstückige Koks (das ist 12 bis 15 Proc. mehr als bei dem alten Betrieb), 5 bis 6 Proc. Theer und 1 Proc. schwefelsaures Ammoniak; daneben pro 1000 kg Kohlen 244 cbm Gas. Die Qualität des Koks ist vortrefflich, durchaus ebensogut wie desjenigen aus gewöhnlichen Bienenkorböfen. Dieser Umstand erscheint fast befremdlich, da man von vornherein bezweifeln könnte, ob überhaupt durch bloße Sohlcanäle die nöthige Hitze in den Oefen erzeugt werden könnte. Aber die Erfahrung hat gezeigt, daß dies doch der Fall ist, und dies mag daher kommen, weil die Kohlenfüllung von 80 Ctr. eine ziemlich kleine, und daher die Höhe des Kohlenkuchens eine ziemlich geringe ist. Dabei ist die Garungszeit eine viel kürzere als in

den alten Oefen, und ist somit das große Mehrausbringen ein reiner Gewinn, abgesehen von den Nebenproducten. Aber die Temperatur muß doch bedeutend unter derjenigen der horizontalen Oefen (Coppée- oder Carvès-System) stehen, denn der Theer ist ganz verschieden von dem der letzteren. Sein specifisches Gewicht weicht nur wenig von dem des Wassers ab; er läßt sich daher nicht gut wasserfrei machen und wurde zuerst nur durch Verbrennen in den Dampfkesselfeuerungen verwerthet; in neuester Zeit hat man ihn auch zur Destillation verwendet.

Aus bestimmten Anfragen an competenter Stelle ergiebt es sich, daß die beschriebene Erfindung durchaus nicht den Sinn hat, etwas Besseres als die Hoffmann-Otto-Oefen (siehe unten) zu leisten, sondern nur den bestehenden Bienenkorböfen eine zweckmäßigere Form zu geben, was beiläufig kein billiger Proceß ist. Niemand würde daran denken, neue Bienenkorböfen zu bauen — schon aus dem einfachen Grunde, weil die Operation des Ausziehens des Koks aus den letzteren unvergleichlich viel beschwerlicher als das mechanische Ausdrücken aus den horizontalen Oefen ist, die außerdem viel heißer gehen und einen besseren Theer liefern.

II. Theergewinnungsöfen nach dem modificirten Coppée-System.

Einer der bemerkenswerthesten Oefen dieser Classe ist derjenige von Lürmann, welcher sich von allen anderen durch die ununterbrochene Arbeitsweise unterscheidet [1]). Der Ofen, welcher gleich allen Coppée-Oefen einen engen Canal von mäßiger Höhe und bedeutender Länge (etwa 9 m) bildet, besteht zu zwei Dritteln seiner Länge aus einem Heiz- und Verkokungsraume und zum letzten Drittel aus einem Vorrathsraume. Die Stirnseite des ersten Raumes ist durch eine kolbenförmige Thür verschlossen, welche abwechselnd hin und zurück bewegt wird. Die Beschickungskohle fällt aus einem Fülltrichter vor dem Kolben nieder und wird durch ihn in den Ofen hineingestoßen, wobei sie die in dem Ofen schon enthaltene Beschickung nach dem anderen Ende zu schiebt, wo sich der fertige Koks ansammelt und durch eine Entleerungsvorrichtung herausgeschafft wird. Die Gase und Dämpfe werden vom Mittelpunkte des Verkokungsraumes abgesaugt, passiren eine Hydraulik und dienen nach Condensation des Theers und Ammoniaks zur Heizung des Verkokungsraumes von außen. Die Dicke der Seitenwände ist auf 60 bis 75 mm verringert; die zahlreichen Scheidewände der Seitenzüge versteifen sie genügend. Das Ganze steht fortwährend unter bedeutendem Drucke in Folge der Wirkung des Kolbens; die bei allen anderen Oefen unvermeidliche Abkühlung der Wände während des Beschickens und Ausleerens ist hier vermieden; da stets dieselbe Menge Kohlen in demselben Stadium der Destillation zugegen ist, so bleibt die Menge und Beschaffenheit des Gases während des ganzen Processes constant; die Einzel-

[1]) Wir entnehmen die Beschreibung und Kritik dieses Ofens von Hüssener, in „Stahl und Eisen“ 1882, S. 401, wo auch eine gute Zeichnung davon gegeben ist.

heiten der Construction sind der Art, daß man nach Belieben in dem ganzen Verkokungsraume eine sehr hohe Temperatur unterhalten kann. In Folge hiervon und des hohen Druckes hat man es möglich gefunden, in dem Lürmann-Ofen harten Schmelzkoks aus sehr magerer, anthracitähnlicher Kohle zu machen, deren Pulver sonst fast ganz werthlos ist; aber es ist besser, diese mit ihrem halben Gewicht gewöhnlicher Kokskohle zu mischen. Für Kokskohle ohne Zusatz von Magerkohle eignet sich der Ofen nicht. — Aus dieser Beschreibung würde hervorgehen, daß die Lürmann-Oefen die vollkommensten ihrer Art, wenigstens in Bezug auf den eigentlichen Verkokungsproceß, wären, und eine stattliche Anzahl derselben sind wirklich in Westfalen erbaut worden; aber sie haben ihren Zweck nicht erfüllt und sind wieder eingestellt worden, da die Qualität des Koks nicht zufriedenstellend war und der Entleerungsapparat große Uebelstände zeigte. — In der auf den Vortrag folgenden Discussion[1]) macht Lürmann geltend, daß sein Ofen mit den für gewöhnliche Kokskohle bestimmten Oefen nicht concurriren solle, daß er ausgezeichneten Koks aus sonst zu diesem Zwecke ganz untauglicher Kohle erzeuge, daß sich dieser Koks besonders gut (wie durch Zeugnisse erhärtet ist) für Cupolöfen eigne, und daß sein Ofen Theer und Ammoniak aus sonst nicht zum Verkoken brauchbarer Kohle liefere. — So weit es uns bekannt ist, ist die Quantität und Qualität des mit Lürmann-Oefen gewonnenen Theers und Ammoniaks noch nicht genauer untersucht worden, und müssen wir daher von ihrer weiteren Besprechung absehen.

Otto'sche Modificationen des Coppée-Ofens zur Theergewinnung sind durch seine spätere Annahme von Hoffmann's Princip überholt, und sollen deshalb übergangen werden. Für die Oefen von Herbertz, R. von Soldenhoff und andere zu dieser Classe gehörige verweisen wir auf die Patentbeschreibungen und die Auszüge daraus in Dingler's Journal, da keiner derselben eine ausgedehntere Anwendung gefunden hat.

Den größten Erfolg, was die in Deutschland erbaute Zahl von Oefen und die damit erhaltenen Resultate betrifft, hat die ursprünglich von Gust. Hoffmann (die er nach Privatmittheilung des Herrn Th. von Bauer einer Idee desselben verdankte) patentirte Construction (D. R.-P. Nr. 18795) gehabt, welche von Dr. C. Otto & Co. durch eine Reihe von Zusatzpatenten (S. 70) verbessert worden ist. Das Hauptprincip dieses Ofens ist eine Combination von Siemens'schen Regeneratoren mit den gewöhnlichen Coppée-Oefen, zugleich mit einer Anzahl von Verbesserungen in Einzelheiten. Die folgende Beschreibung dieser Oefen ist im Wesentlichen einer von Dr. Otto in „Stahl und Eisen", 1884, S. 396 ff. gegebenen Beschreibung entnommen, mit den durch die späteren Patente bedingten Abänderungen; die Abbildungen stammen von Constructionszeichnungen, welche von Herrn Dr. Otto freundlichst zur Verfügung gestellt worden waren.

Fig. 6 (a. f. S.) ist ein Längsschnitt durch die Mittellinie eines Ofens, Fig. 7 (a. S. 79) ein Längsschnitt durch die Seitenzüge zwischen zwei Oefen,

[1]) Stahl und Eisen 1883, S. 412.

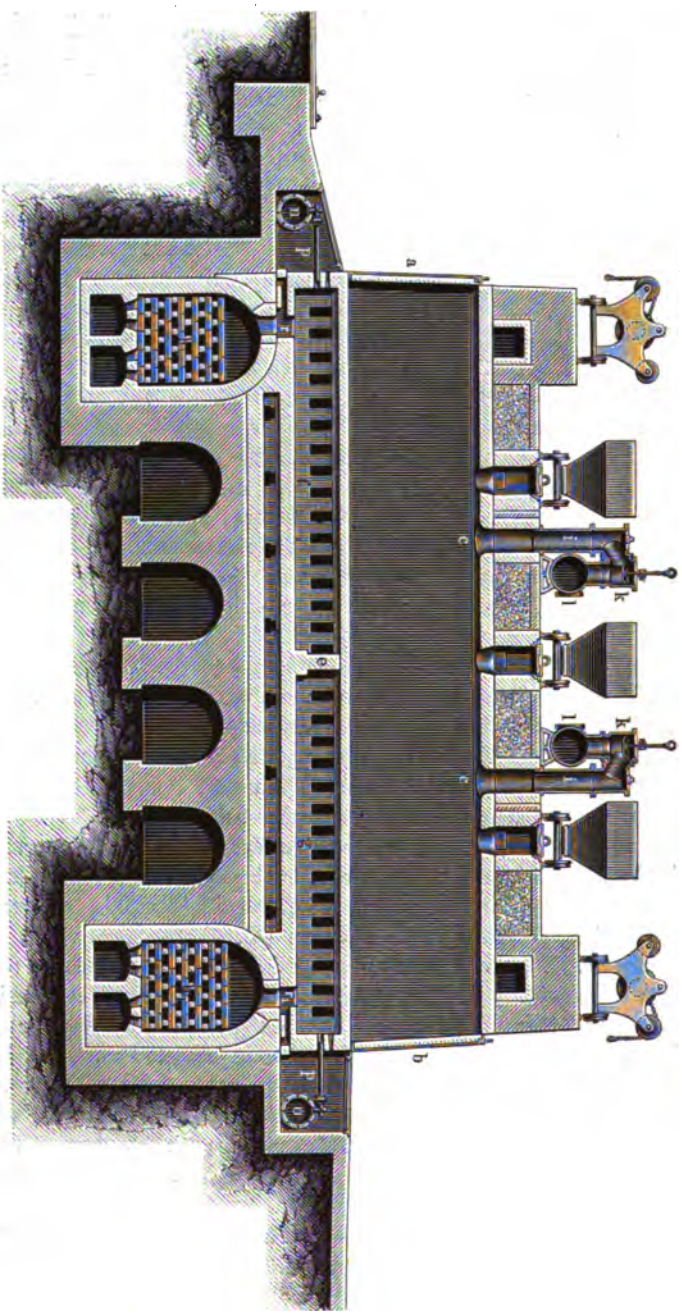


Fig. 6.

Fig. 8 (a. f. S.) ein Querschnitt durch eine Anzahl von Oefen, Fig. 12 (a. S. 86) ein Grundriß des Condensationsapparates. Gleiche Buchstaben bezeichnen immer gleiche Theile in allen Abbildungen.

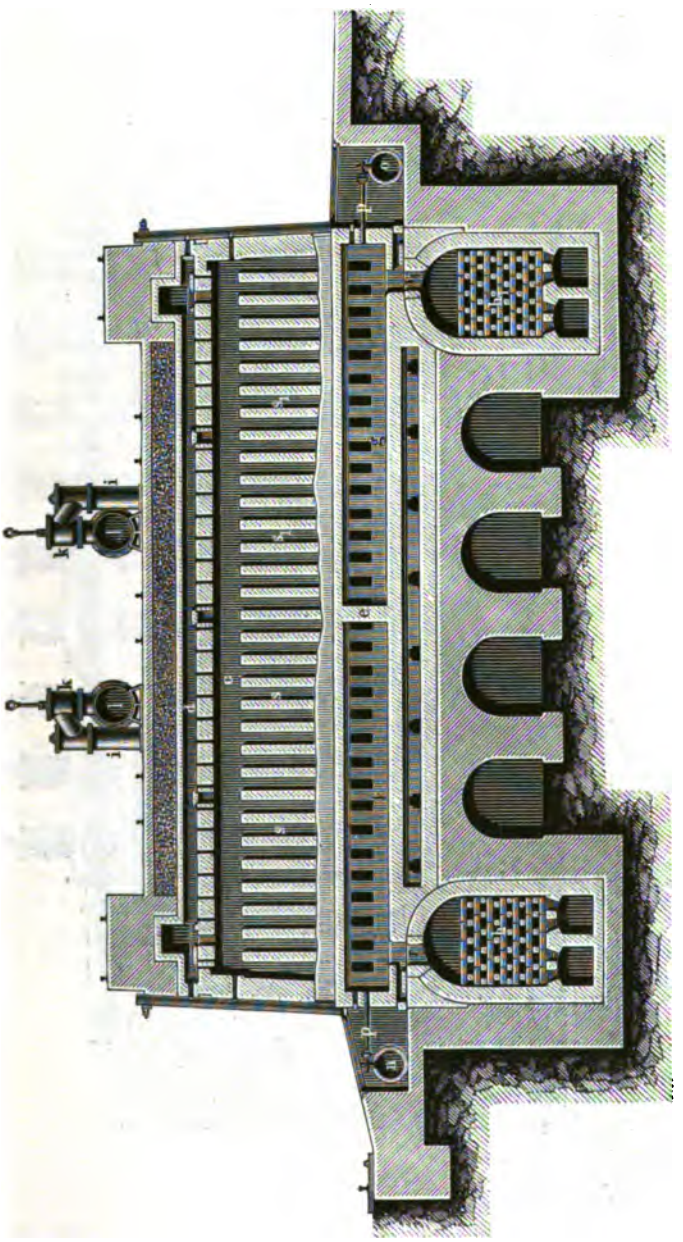


Fig. 7.

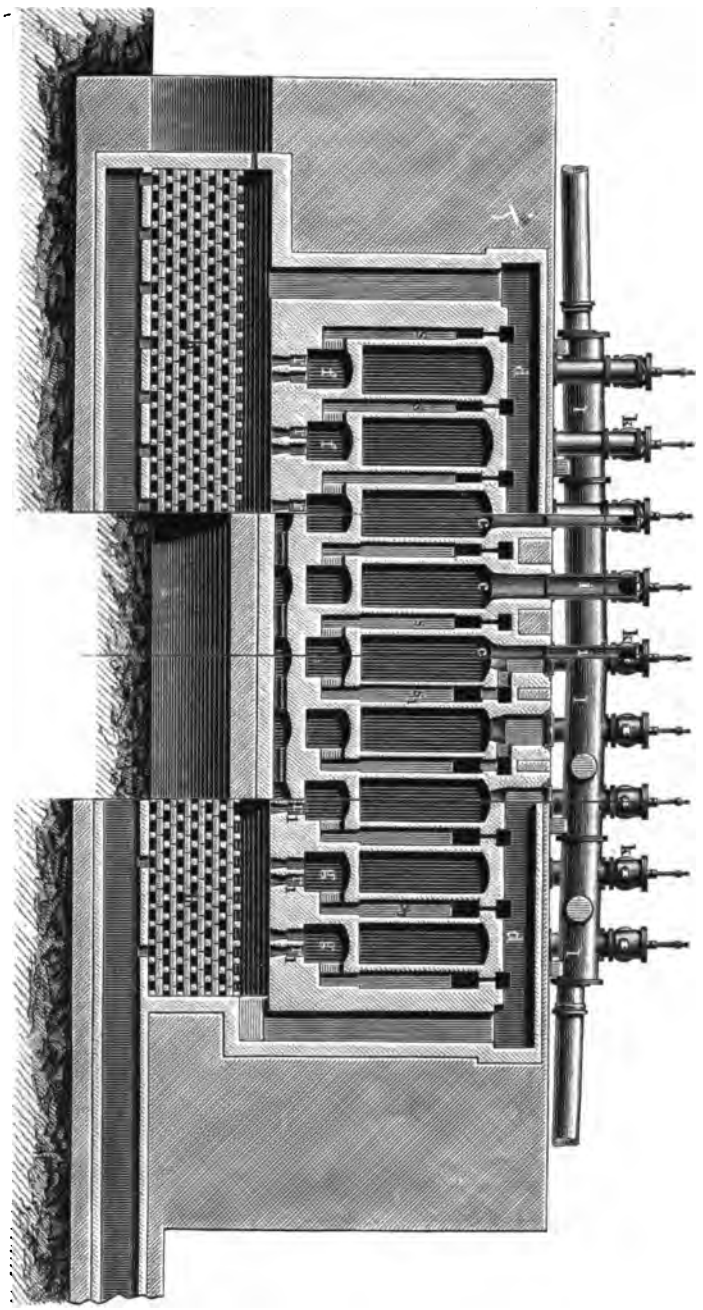


Fig. 8.

Die Oefen sind 9 bis 10 m lang, 0,6 m im Lichten weit, 1,6 m hoch mit einer Conicität von 0,1 m; die Entfernung von Mitte zu Mitte der Oefen ist 0,95 m. Statt der Oeffnungen, durch welche in den gewöhnlichen Coppée-Oefen die Gase aus den Verkokungsräumen zuerst in die Seitenwände und dann in die Sohlcanäle ziehen, um dort zu verbrennen, fehlt hier jede directe Verbindung von Verkokungsraum und Wand. Außer den während des Betriebes geschlossenen Beschickungs- und Entleerungsöffnungen *a* und *b* hat dieser Ofen nur zwei Oeffnungen *cc* im Gewölbe, durch welche die bei dem Verkokungsproceß entwickelten Gase entweichen können. In den Seitenwänden ist unter dem Widerlager ein Horizontalcanal *d* angeordnet, welcher über den sämmtlichen Verticalzügen der Seitenwand hergeht und eine Verbindung dieser Verticalzüge ermöglicht. Jeder Sohlcanal ist in der Längsrichtung des Ofens durch eine Scheidewand *e* in zwei gleiche Hälften *f* und *g* getheilt. Jede dieser Hälften steht in Verbindung mit einem Regenerator *h* oder h_1 zur Erhitzung der zur Verbrennung des Gases nothwendigen Luft. Diese Regeneratoren sind lange Canäle, mit Steinen gitterartig ausgesetzt und gehen unter der ganzen Ofengruppe her. Am Ende derselben stehen die Regeneratoren *h* und h_1 vermittelst einer Wechselklappe entweder mit dem Luftzuströmungsrohr oder mit dem Schornstein in Verbindung.

Wenn die Oefen in Hitze sind und der Verkokungsproceß im Gange ist, so entweichen die von den Kohlen ausgegebenen Gase durch die Oeffnungen *cc* in den Ofengewölben in die Steigrohre *i* und gehen von da in die Vorlage *l*, indem das Ventil *k* geöffnet ist. Aus der Vorlage *l* gehen die Gase zur Condensationsanlage, wo sie in den Gaskühlern und Waschern in später zu beschreibender Weise von Theer und Ammoniak befreit werden. Derselbe Exhaustor, welcher die Gase nach den Condensationsapparaten hingesaugt hat, drückt sie jetzt wieder nach den Oefen zurück in das Rohr *m* (Fig. 7), und zwar je nach der Stellung der Wechselklappe entweder in das Rohr *n* auf der einen, oder in das Rohr *o* auf der anderen Seite der Ofenbatterie. Bei jedem Ofen communiciren die Röhren *n* und *o* mit den Bodencanälen *f* und *g* durch kleine Einlaßröhren *p* mit den Hähnen.

Nehmen wir an, das Gas gehe durch das Rohr *n* auf einer Seite der Ofenbatterie, so stellen wir die Wechselklappe der Regeneratoren so, daß die (durch einen Centrifugalventilator eingeblasene) Luft derselben Seite durch den Regenerator *h* geht, welcher durch die Oeffnungen *rr* bei jedem Ofen mit dem Sohlcanal *f* communicirt. So treten also sowohl Gas als erhitzte Luft in den Sohlcanal *f* ein, und die Verbrennung beider findet theils in diesem selbst, theils späterhin statt. Der Strom der brennenden Gase und des sehr heißen Verbrennungsproduktes geht durch die parallelen Verticalzüge *s* nach oben in den Horizontalzug *c* und von da durch die parallelen Verticalzüge s_1 abwärts in den Sohlcanal *g*, aus welchem die nun vollständig verbrannten Gase durch den Generator h_1 hindurch zum Kamin entweichen und auf diesem Wege ihre Hitze an das Gitterwerk von Steinen abgeben. Nach einer bestimmten Zeit, etwa in einer Stunde, werden die Wechselklappen umgestellt und der Gasstrom geht nun in der umgekehrten Richtung: das Rückstandsgas aus der Condensation

geht in das Rohr *o*, die Luft in den Regenerator h_1, die Verbrennung findet in dem Sohlcanale *g* statt, die Producte ziehen durch die Verticalzüge s_1 nach oben nach *c* und von da durch die Verticalzüge *s* nach unten nach *f*, um schließlich durch den Regenerator *h* in den Kamin zu entweichen.

Otto hebt hervor, daß bei der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des feuerfesten Materiales die Lufterhitzung in Siemens' Regeneratoren mit wechselnder Zugrichtung ungemein viel rascher und höher vor sich gehe, als durch mehrräumige Constructionen, bei denen die heißen Verbrennungsproducte auf der einen, und die zu erhitzende Luft in umgekehrter Richtung auf der anderen Seite einer Ziegelwand geht[1]). In den Otto'schen Regeneratoren kommt die Lufttemperatur auf über 1000°, und hierdurch wird es ermöglicht, daß von den aus der Condensation kommenden Rückstandsgasen, trotzdem sie durch die Abscheidung des Theers an Heizkraft verloren haben, nur ein gewisser Theil zur Durchführung des Verkokungsprocesses gebraucht wird. Wollte man alles Gas verbrennen, so würden die Oefen viel zu heiß gehen; man hat pro Tag und Ofen noch einen Ueberschuß von 200 cbm Gas, den man anderweitig verwerthen kann. Bei einer normalen Ladung von 115 Ctr. trockener Kohlen pro Ofen ist die Verkokung in 48 Stunden beendigt, häufig aber früher, so daß man weniger Gas zuführen muß, um die Garungszeit auf 48 Stunden zu bringen. Da sowohl Gas als Luft eingeblasen wird, so hat man die Regulirung des Processes ganz in der Hand.

Die Qualität des Koks ist eine ganz vorzügliche. Das Ausbringen ist bedeutend höher als früher von derselben Kohle mit Coppée-Oefen ohne Gewinnung der Nebenproducte. Auf Kohle mit etwa 10 Proc. Feuchtigkeit berechnet, war es früher 61 Proc., jetzt aber 68 Proc., also auf trockene Kohle berechnet früher 67,7 Proc., jetzt 75,56 Proc. Otto erklärt dieses höhere Ausbringen durch den absoluten Luftabschluß, der durch das dichte Verschmieren bei gleichzeitigem geringem Ueberdruck im Ofen erzielt wird.

Die Temperaturmessungen mittelst eines Graphitpyrometers von Steinle & Hartung, controlirt mit Metalllegirungen, ergaben im Sohlcanale 1200 bis 1400°, in den Seitenwänden 1100 bis 1200°, im Regenerator bei Beginn der Luftzuströmung 1000°, am Ende derselben 720°, im Kamine 420°.

Die ursprünglichen Otto'schen Oefen haben im Laufe der Zeit noch eine Reihe von Verbesserungen erfahren, welche hauptsächlich auf eine gleichmäßigere Vertheilung der Wärme auf den ganzen Ofen, und somit auf ein schnelleres Garen der Beschickung, sowie die bessere Haltbarkeit des Mauerwerkes abzielen, und patentamtlich geschützt worden sind. Es würde den Rahmen dieses Werkes weit überschreiten, wollten wir näher auf diese Verbesserungen eingehen, sie im Einzelnen beschreiben und Zeichnungen der neuesten Constructionen bringen. Wir müssen uns mit dem Hinweis auf die weiter oben gegebene Patentlitteratur begnügen, aus welcher alle Einzelheiten zu entnehmen sind.

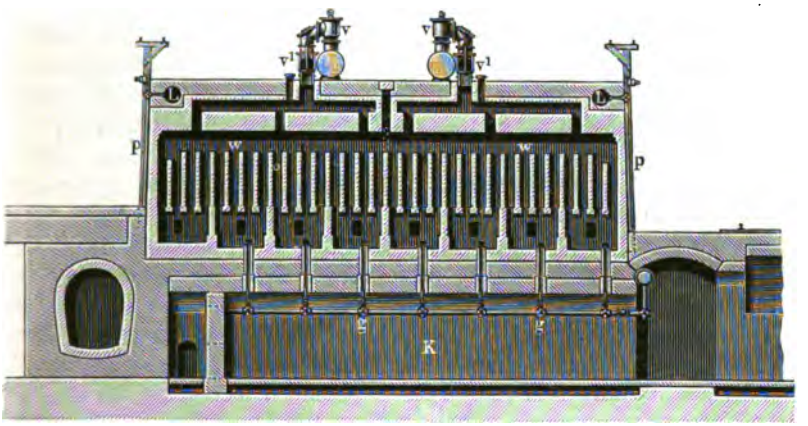
Neuerdings hat indessen die Firma Dr. C. Otto & Co. in Dahlhausen

---

[1]) Simon (s. unten) widerspricht dieser Ansicht.

an der Ruhr sich einen neuen, liegenden Koksofen[1]) patentiren lassen, bei welchem sie das Regenerativsystem verläßt und eine Gasfeuerung von unten

Fig. 9.



eingeführt hat. Diese Oefen, von welchen bis Ende 1897 bereits 400 Stück im Betriebe waren, übertreffen nach freundlicher Privatmittheilung des Herrn Generaldirector Hilgenstock bezüglich der Leistung die früheren Constructionen um ein Bedeutendes. Die größere Leistung ist darin begründet, daß die Wärmezufuhr bezw. -Erzeugung in der ganzen Länge des Ofens erfolgt; die Luft für die Brenner wird in der einfachsten Weise in den Fundamenten angewärmt, so daß ein Verlust an Wärme in den Boden nicht stattfindet. Die Luft braucht nicht eingeblasen zu werden und das Gas hat nur geringen Druck, so daß die Bedingungen für die Schonung der Nebenproducte gewährleistet sind.

Fig. 10.

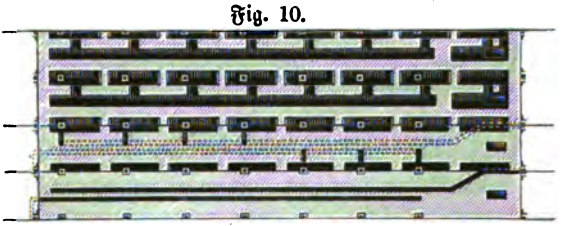
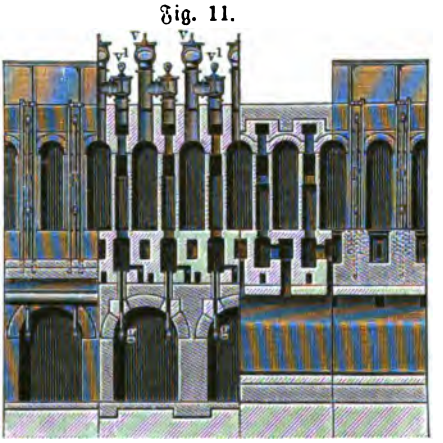


Fig. 11.



Die Zuführung der Gase bei diesem Koksofen geschieht mittelst

[1]) D. R.-P. Nr. 88200 vom 8. December 1895.

einer unterhalb des Ofens in Canälen zugänglich angeordneten Rohrleitung, von welcher aus das Gas durch Düsen von unten in die Heizcanäle eingeführt wird. Wie die Abbildungen, Fig. 9, 10 und 11 (a. v. S.) zeigen, werden die Fundamentmauern zweckmäßig parallel zur Längsaxe der Oefen angeordnet und für je zwei Oefen abgewölbt. Die in dem Fundamentmauerwerk vorgesehenen Gänge und Canäle sind von solcher Größe, daß sie von dem Bedienungspersonale bequem begangen werden können. In diesen Gängen liegen die mit Düsen in die Heizcanäle mündenden Gasleitungen *g*; zweckmäßig versorgt jede Gaszuführung etwa vier Wandcanäle. Die Zahl der durchgehenden Verticalwände *w* ist für die Zwangläufigkeit der Heizgase in der Zwischenwand maßgebend.

Die Zuführung der Verbrennungsluft kann durch eine entsprechende Oeffnung vor jeder Gaspfeife durch injectorartiges Mitreißen geschehen, was am einfachsten ist, oder auch durch Luftcanäle. In letzterem Falle wird die Luft zweckmäßig für jeden Ofen durch besondere Pfeifen *p* aus der Leitung *L* eingeführt. Zum Anheizen dient ein Nebenventil v^1, durch welches die Gase bei geschlossenem Ventile *v* in die Heizcanäle treten. Dadurch, daß die Regelung der Gaseinführung bequem in den Fundamentgängen zu bewirken ist, läßt sich eine gleichmäßige Vertheilung der Wärme auf den ganzen Ofen, aber auch die stärkere Erhitzung einzelner Theile, z. B. der Köpfe, erzielen; doch kann nirgends eine zu starke Erhitzung vorkommen, da die Heizgase über die ganze Ofenlänge vertheilt werden. Das gleichmäßigere und schnellere Garen der Oefen und die Haltbarkeit des Mauerwerkes sind die unmittelbaren günstigen Folgen.

Insbesondere wird durch die Zuführung des Gases von unten mittelst zugänglicher Leitungen eine vortheilhafte Beheizung erzielt, indem die höhere Erhitzung unmittelbar im unteren Theile des Ofens stattfindet. Würden umgekehrt die Düsen oben in die Kammer münden, so wäre die natürliche Folge, daß der obere Theil des Ofens, wo sich die angesammelten Gase befinden, stärker beheizt, und in Folge dessen die in den Gasen enthaltenen Nebenproducte zum Theil zerstört würden. Wichtig ist auch, daß die Gasleitung in den Fundamentcanälen völlig geschützt liegt und daß die Wartung und Reinigung nicht wie bei den über den Oefen liegenden Leitungen das Arbeiten auf den Oefen erschwert. Die Fundamentcanäle dienen zugleich zur Vorwärmung der neben den Gasdüsen eintretenden Luft und bieten somit ein Mittel zur Ausnutzung der nach unten abfließenden Ofenwärme.

Da die Heizgase in Folge der Vertheilung der Heizung auf die ganze Ofenlänge einen kürzeren Weg nehmen, als bei anderen Ofensystemen, so herrscht weder an der Eintrittsstelle der Gase großer Druck, noch an der Austrittsöffnung ein erhebliches Vacuum. In Folge dessen treten durch Fugen und Risse weder Heizgase in den Ofenraum, noch umgekehrt; deshalb werden mehr Nebenproducte gewonnen und das Ofengas ist weniger mit Heizgasen vermischt, so daß es höheren Heiz- und Leuchtwerth besitzt.

Der Betrieb dieser Oefen hat die gehegten Erwartungen übertroffen; die Garungszeit ist eine kürzere, als bei den Oefen mit Regenerativfeuerung, der erforderliche Zug ist um 2 mm geringer, die Reinheit der Ofengase ist 85 bis

90 Proc., demnach erheblich größer als bei Regenerativöfen. Die Leistung der Oefen pro Tag und Ofen ist größer als irgend eine bisher erreichte.

Die Condensationseinrichtungen der Otto-Oefen sind durch Fig. 12 (a. f. S.) verdeutlicht. Das Gas strömt zuerst in dem Rohre *t* nach den stehenden eisernen Cylindern *AA*. In diesen befinden sich eiserne Röhren, welche in Deckel und Boden der Cylinder befestigt sind. Auf dem Deckel ist ein weiterer Cylinderaufsatz angebracht, in welchen kaltes Wasser fließt, das durch die Röhren nach unten strömt und das dazwischen durch nach oben strömende Gas abkühlt. Das von dem ersten Gaskühler unten abfließende Wasser fließt bei dem zweiten oben ein und so fort, während das Gas den entgegengesetzten Weg nimmt. Dieses hat in dem aus dem Ofen führenden Steigrohre *i* eine Temperatur von 600 bis 700°, in der Vorlage *l* 200 bis 400°, je nach der Entfernung vom Steigrohre, vor den Gaskühlern 75 bis 120°, hinter denselben 17 bis 30°. In den Kühlern *AA* verliert das Gas einen großen Theil des Theers und etwa 75 Proc. des Ammoniakwassers. An Kühlwasser braucht man etwa 5 cbm pro Ofen und Tag.

Aus den Kühlern *AA* wird das Gas durch Exhaustoren *BB* abgesaugt und in die Gaswascher (Scrubber) *CC* gedrückt. Diese sind stehende eiserne Cylinder oder Thürme, welche eine große Zahl durchlöcherter horizontaler Zwischenwände in Abständen von 10 cm enthalten, über welche Wasser herabfließt, während das Gas aufsteigt. Das Ammoniak wird hier herausgewaschen; das Gaswasser läuft am Boden ab und kann immer wieder hinaufgepumpt werden, bis es stark genug ist. Mehrere Wascher sind in der Art mit einander verbunden, daß das Gas zuerst in dem mit der stärksten Flüssigkeit gespeisten, und zuletzt in dem mit frischem Wasser gespeisten aufsteigt. Hier werden die letzten 25 Proc. Ammoniak zugleich mit ziemlich viel Theer condensirt. Die Temperatur des jetzt zu den Oefen zurückkehrenden Gases ist 13°. Wie oben erwähnt, kann man nicht alles Gas zur Heizung der Oefen verwenden, und speichert den Ueberschuß in dem Gasbehälter *D* auf, um ihn zur Beleuchtung, zur Heizung der Dampfkessel oder sonst wie zu verwerthen. Dieser Gasbehälter spielt auch eine wichtige Rolle zur Egalisirung des Druckes und zur Verhütung von Schaden durch zufällige Explosionen, in welchem Falle nur etwas Wasser unter der Glocke hervorgetrieben wird.

Die Zusammensetzung des Gases in einem Specialfalle (bei der Zeche Pluto) war:

	Feucht	Trocken	
Benzoldampf . . .	0,60	0,61	Volumprocent
Aethylen, C_2H_4 . .	1,61	1,63	„
Schwefelwasserstoff . .	0,42	0,43	„
Kohlensäure	1,39	1,41	„
Kohlenoxyd	6,41	6,49	„
Wasserstoff	52,69	53,32	„
Methan, CH_4 . . .	35,67	36,11	„
Wasser	1,21	—	„
	100,00	100,00	Volumprocent.

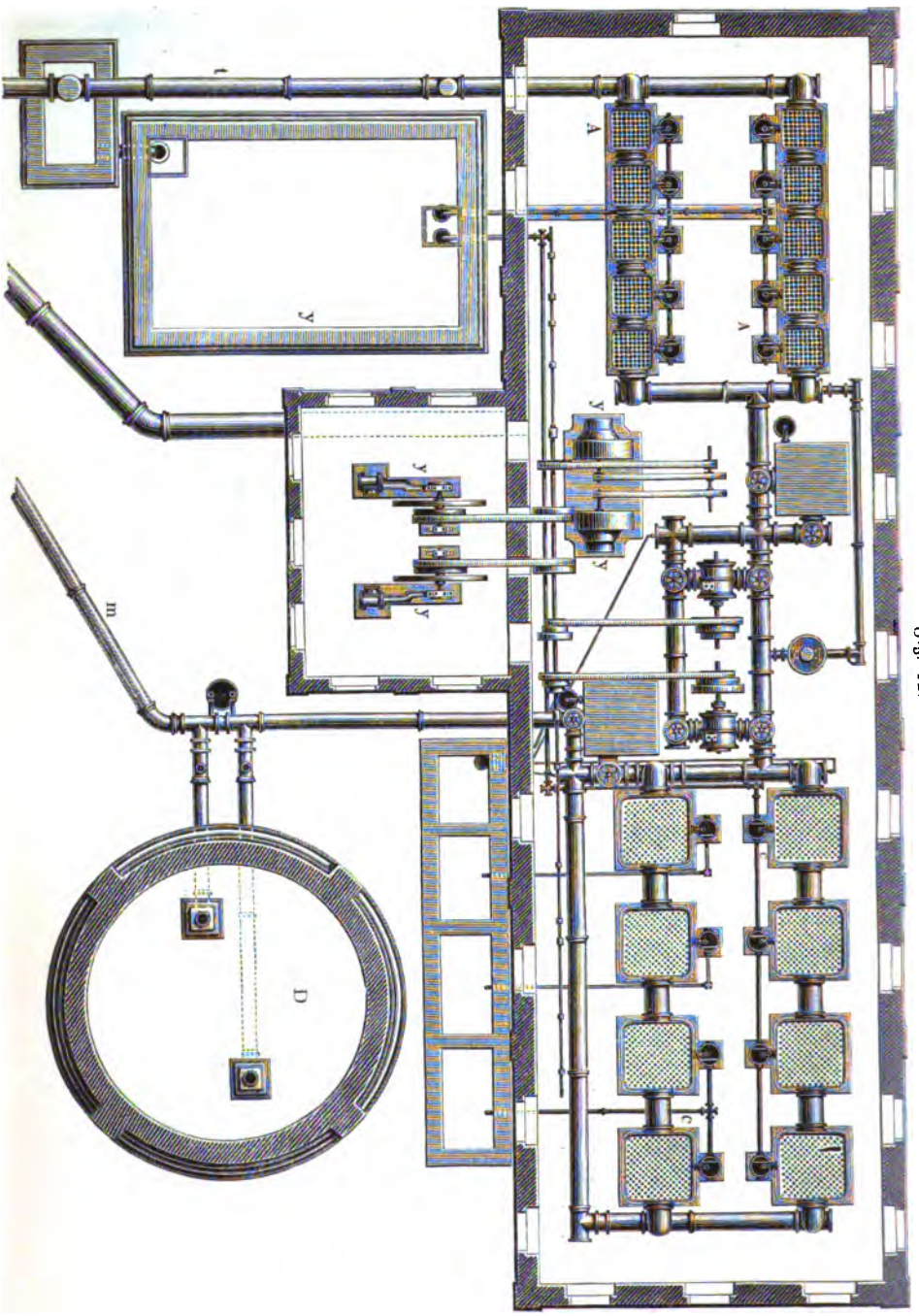


fig. 12.

Ein solches Gas hat etwa die halbe Leuchtkraft von gutem Leuchtgase aus Retorten, und kann mit entsprechend großen Brennern ganz gut zur Beleuchtung benutzt werden. In Westfalen verwendet man es wesentlich zur Heizung der Dampfkessel, zugleich mit der Abhitze aus den Regeneratoren, deren Luft noch mit 420° in den Schornstein entweicht.

Der Theer und das Gaswasser werden durch Absitzen in großen Behältern geschieden. Wenn das Gaswasser nicht concentrirt genug zum Verkauf oder zur Destillation ist, so wird es immer wieder in den Gaswaschern verwendet, bis es auf 3 bis $3^1/_2$° Beaumé = 1,7 bis 1,8 Proc. NH_3 angereichert ist. Westfälische Kohle giebt etwa 14 Proc. Gaswasser von 3° B. = 1 t schwefelsaures Ammoniak auf 100 t trockene Kohle. Im Saarbrückener Reviere bekommt man nur 0,7 bis 0,8 Proc., in Niederschlesien 0,8 bis 0,9 Proc., in Oberschlesien 1,3 bis 1,7 Proc. schwefelsaures Ammoniak vom Gewicht der Kohle.

Das Ausbringen an Theer ist sehr verschieden nach der Beschaffenheit der Kohle und der Art der Kühlung; es schwankt etwa von 2 bis $3^1/_2$ t auf 100 t Kohle. Folgende Analysen wurden im April 1886 von Theer aus derselben Kohle gemacht, welche einmal (A) in einer Gasfabrik in gewöhnlichen Retorten, ein anderes Mal (B) in Otto'schen Koksöfen destillirt worden war.

	A. Gastheer	B. Zechentheer
Wasser	2,9	2,2
Leichtöl bis 200° . . .	4,0	3,4
Anilinbenzol	0,92	1,1
Auflösungsnaphta . .	0,20	0,32
Kreosotöl	8,6	14,5
Roh-Naphtalin . . .	7,4	6,7
Anthracenöl	17,4	27,3
Rein-Anthracen . . .	0,60	0,70
Pech	58,4	44,4
Kohlenstoff	15—25	5—8

Die Kosten der Theer- und Ammoniakgewinnung sind nicht erheblich. Sie bestehen im Wesentlichen aus den Kosten für das Pumpen der ziemlich bedeuden Menge von Kühlwasser und des Ammoniakwassers; Arbeitslohn und Reparaturen sind unbedeutend.

Folgende Angaben über die Kosten der Erbauung und des Betriebes von Otto-Regenerativöfen sind uns von Herrn Dr. Otto selbst mitgetheilt worden. Die Baukosten variiren natürlich sehr nach der Localität. Durchschnittlich kann man sie = 3050 Mk. pro Ofen für diese selbst, und 6000 Mk. pro Ofen für die Condensation incl. Gasbehälter, Feldmann'schem Destillationsapparat, Maschinen, Pumpen und Exhaustoren in duplo, und massiven Gebäuden annehmen. Eine Batterie von 60 Oefen verkokte in einem halben Jahre 3073 Wagenladungen Kohle à 10 t und ergab daraus:

	Preis pro 100 kg	
915 245 kg Theer (ca. 3 Proc.)	Mk. 2,30 =	Mk. 21 050,63
313 446 „ schwefels. Ammoniak (1,02 Proc.)	„ 23,00 =	„ 72 092,58
		Mk. 93 143,21

Hiervon geht ab:

	Preis pro 100 kg	
Schwefelsäure 313 446 kg zu Mk. 3,80 =	Mk. 11 910,95	
Löhne	„ 9326,26	
Gehalte	„ 2936,97	
Diverse Materialien	„ 2571,50	Mk. 26 745,68

Bleibt für sechs Monate ein Gewinn auf Theer und Ammoniak von	Mk. 66 397,52
Desgl. für zwölf Monate ditto	„ 132 795,06

Also pro Ofen wurden jährlich 1020 t Kohle verkokt und pro Tonne Kohle ein Gewinn von Mk. 2,16 für Theer und Ammoniak gemacht.

Wir haben weiter oben bereits erwähnt, daß die Idee der Vereinigung Siemens'scher Regeneratoren mit Coppée-Oefen Th. v. Bauer zukommt. Die weitere Entwickelung des Systems, wie sie im Vorstehenden beschrieben worden ist, ist das Verdienst C. Otto's.

Von Th. v. Bauer selbst ist das System in ganz anderer Weise, mit Verlassung des Coppée-Ofens, ausgebildet worden, namentlich weil die Otto'schen Constructionen der großen Anlagekosten wegen sich nur für gut backende, viel Theer und Ammoniak gebende Kohlen eignen. Dies führte Bauer zu der Construction von billigeren Oefen, nach dem verticalen Princip, aber mit bogenförmiger, die Entleerung erleichternder Sohle (D. R.-P. Nr. 28 530 und Zusätze). Von diesen Oefen sind seit 1884 mehrere hundert Stück erbaut worden, z. B. in Creuzot, wo 50 Proc. Anthracit mit 50 Proc. Backkohle von St. Etienne verarbeitet werden, während man früher nur 20 Proc. Anthracit zusetzen konnte. Weiterhin hat Bauer dann dieses Princip in kreisförmig gestellten Ofenbatterien ausgebildet, in drei Typen, nämlich liegenden Oefen für Fettkohlen, halb liegenden für halbfette Kohlen und stehenden Oefen für wenig backende Kohlen [1]).

Die Idee war dabei die, nicht bloß Kohlen verschiedener Qualität zu verarbeiten, sondern auch die Gewinnung von Theer und Ammoniak jeder Zeit nach Belieben ein- und ausschalten zu können, wodurch man zugleich die theure Anlage von doppelten Einrichtungen, die sonst zur Vermeidung von Betriebsstörungen stattfindet, umgehen kann. Man kann daher bei wenig backenden Kohlen die Nebenproducte, wenn man will, nur in der ersten Periode der Arbeit aufsammeln, wo sie viel reichlicher als im späteren Stadium auftreten.

Von ähnlichen Gesichtspunkten wie Th. von Bauer geht auch J. W. Reinhaus [2]) bei seinem Koksofensystem (D. R.-P. Nr. 94 016 vom 19. Januar

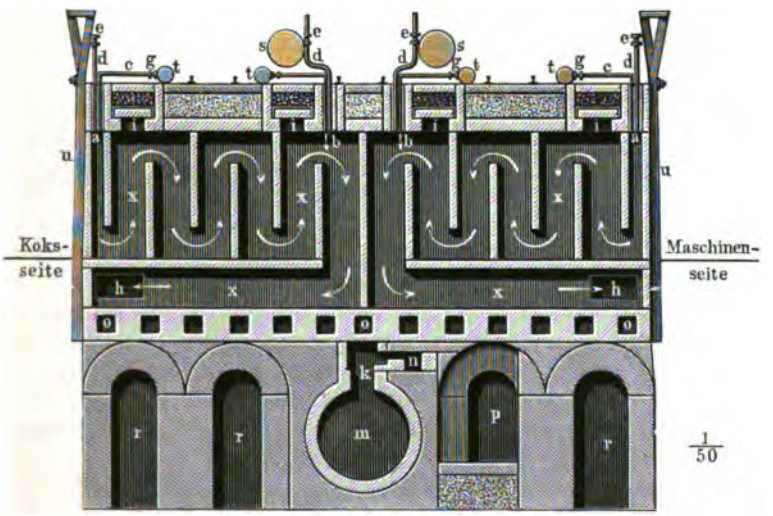
[1]) Glaser's Annalen 1887, 21, Nr. 245. — [2]) Ber. des Aachener Bez.-Ver. deutscher Ingenieure über die Versammlung vom 2. Febr. 1898 in Aachen.

1897) aus; gleichzeitig vermeidet er durch geeignete Wärmeeinfuhr und Vertheilung das Ungarbleiben der Kokskuchenköpfe vollständig.

Zu diesem Zwecke liegt die erste Zunge des Heizcanales (siehe Fig. 13) bei den Verbrennungspunkten *a* auf beiden Seiten des Ofens nur 200 mm von der Kopfwand entfernt, während die übrigen Zungen 550 mm von einander entfernt liegen. Es wird hierdurch bewirkt, daß die Feuergase, ehe sie in die Längswand eintreten, zunächst den äußersten Kopf der Wand bestreichen und diesen scharf heizen.

Mit Rücksicht auf die an den Köpfen der Oefen statthabende Wärmeausstrahlung ist durch die Verengerung des Zuges an jener Stelle der Tempe-

Fig. 13.



raturunterschied ausgeglichen, so daß nach erfolgter Ausstrahlung die restirende Wärme immer noch der in der Mitte des Ofens herrschenden Wärme gleich ist. Außer der Vermeidung der Kokskuchenköpfe wird hierdurch auch noch eine vollständig gleichmäßige Dehnung der ganzen Ofenwand bedingt, wodurch die Haltbarkeit, sowie das Dichtbleiben der Oefen bedeutend erhöht wird. Dem Ofen System Reinhaus wird ferner nachgerühmt, daß er längere Zeit als gewöhnlicher Ofen, d. h. ohne Gewinnung der Nebenproducte arbeiten kann, ohne dadurch für die Zwecke der letzteren untauglich zu werden. Da die Zuführung von Gas und Luft bei jeder Verbrennungskammer eines Ofens genau regulirbar ist, so ist größtmöglichste Ausnutzung der Abhitze durch Abgabe an Dampfkesselanlagen ꝛc. garantirt.

Bei fast allen Koksöfen mit senkrechten Wandcanälen läßt die Heizung der oberen Wandpartie, und demgemäß die Leistung der Oefen noch sehr viel zu wünschen übrig. Der obere Theil der Kohlenfüllung erhält weniger Wärme als der untere; der Koks wird folglich oben weniger gut und die Garungszeit

ist länger als unten. Die Ofenleistung fällt also nicht nur qualitativ geringer aus, sondern auch quantitativ, und zwar ist die Minderleistung des Ofens um so größer, je mehr die Garungszeiten in dem unteren und oberen Ofenraume differiren. Um auch diesem Uebelstande abzuhelfen, ist bei dem Reinhaus-Ofen die Heizung nur von oben angeordnet; die Heizgasvertheilungsleitung liegt also oberhalb der Oefen und das Heizgas, sowie auch die vorgewärmte Verbrennungsluft werden den verschiedenen Brennerkammern durch Düsenrohre zugeführt. (Vergl. hierzu die Nachtheile der Röhrenanordnung über den Oefen, sowie die Beheizung derselben von oben, welche Hilgenstock [S. 84] hervorhebt.)

Die Verbrennungsluft wird durch den Kamin angesaugt und ist, wie das Heizgas selbst, bei jeder Kammer durch einen Hahn regulirbar. Die ganze Verbrennung ist daher in allen Theilen des Ofens vermittelst des Orsat'schen Apparates genau zu reguliren.

III. Theergewinnungsöfen nach dem modificirten Carvès-System.

In dem einleitenden Theile dieses Capitels haben wir von den früheren Stadien dieses Verfahrens gesprochen, nämlich von den Oefen von Knab, Carvès, Pauwells-Dubochet und Pernolet. Seitdem erst durch A. Smith, dann durch H. Simon u. A. die Aufmerksamkeit auf den zweifellosen Erfolg der Carvès-Oefen gelenkt worden ist, sind eine ganze Menge „modificirter" Oefen dieses Systems aufgetaucht, wie die von Hüssener, von Carvès selbst (das „Simon-Carvès"-System), Ruppert, Semet & Solvay, Seibel, der Gottesberger Kohlen- und Koksgesellschaft ꝛc. (vergl. Verzeichniß S. 69).

Die meisten dieser neuen Constructionen haben nur beschränkten Erfolg gehabt und wir werden daher nur jene Oefen beschreiben, welche weitere Verbreitung gefunden haben, nämlich den von A. Hüssener, den von Simon-Carvès, beide beruhend auf vorgängiger Erhitzung der Verbrennungsluft, sowie den neuerdings zu immer größerer Anwendung gelangenden Semet-Solvay-Ofen.

Die Carvès-Oefen sind 1883 durch die Einführung von Regeneratoren[1]) bedeutend verbessert worden und wir beschränken uns hier auf die Beschreibung dieser neuen Construction. Fig. 14 bis 18 zeigen diese Einrichtung. Fig. 14 ist ein Längsschnitt durch einen Verkokungsraum und Querschnitt durch die äußeren Luft- und Rauchcanäle nach der Linie $\alpha\beta$, Fig. 16 (a. S. 93). Fig. 15 (a. S. 92) ist ein Längsschnitt durch die Scheidewand der Oefen nach der Linie $\gamma\delta$, Fig. 16. Fig. 16 ist ein in verschiedenen Höhen

[1]) Patentirt von H. Simon, als Mittheilung von François Carvès, Engl. P. 554, 1883. Die im Text gegebenen Abbildungen stammen theils aus der Patentbeschreibung, theils von unpublicirten Detailzeichnungen, welche wir der Güte des Herrn Henry Simon verdanken.

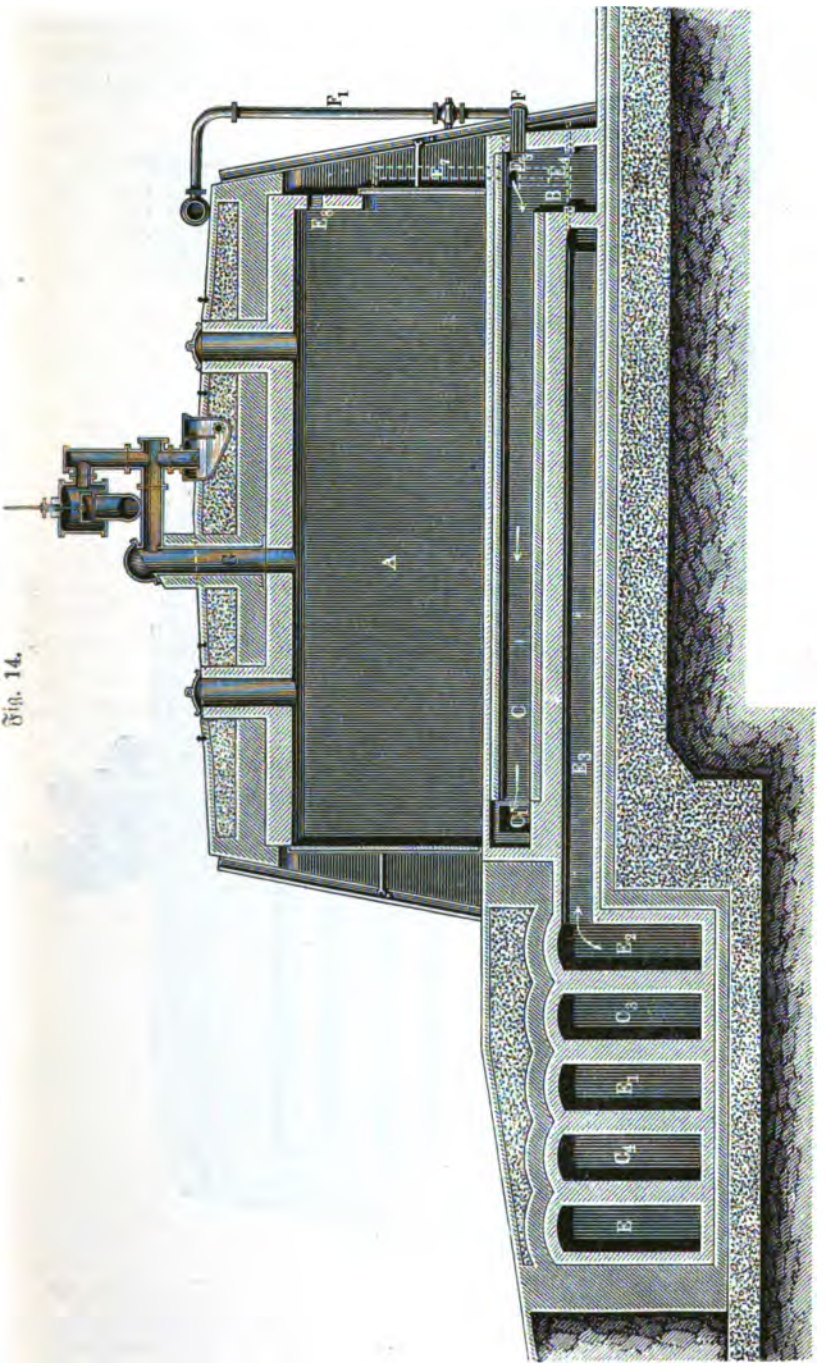


Fig. 14.

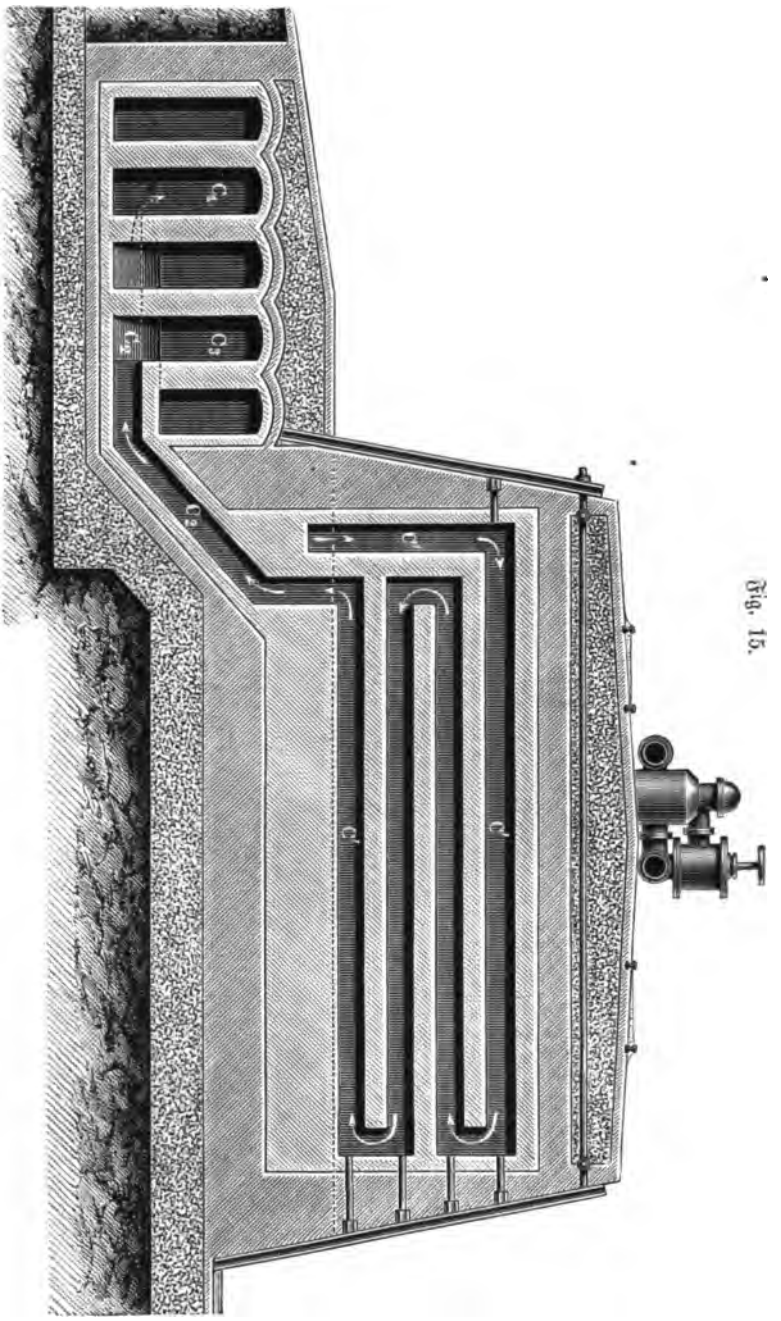
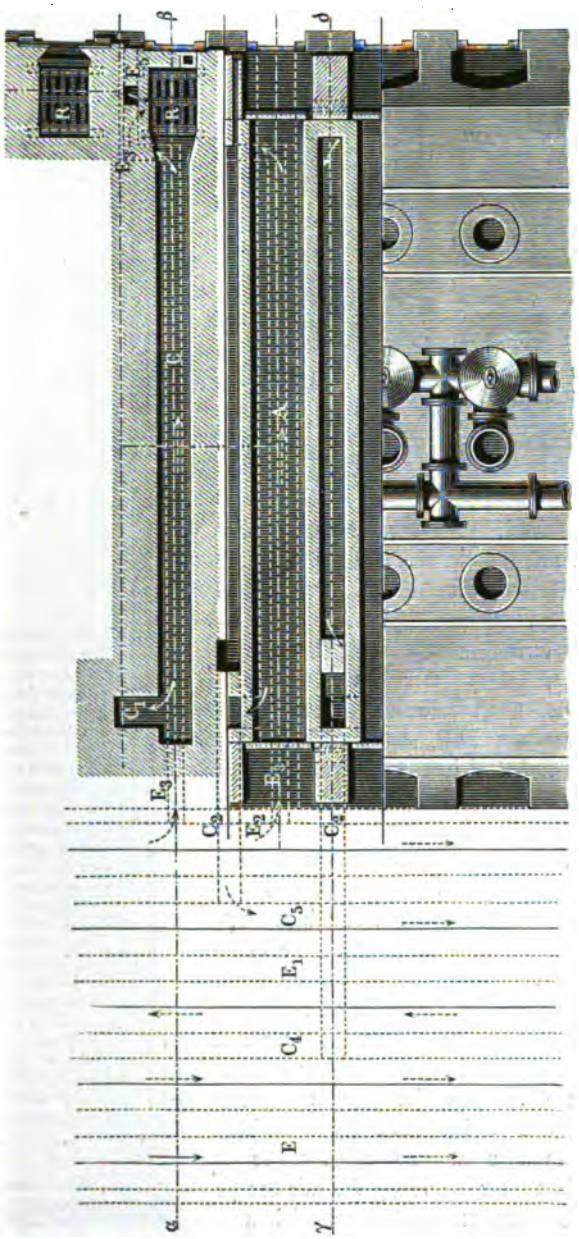


Fig. 15.

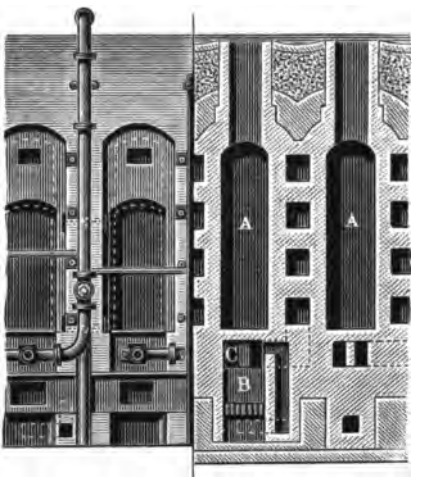
geführter Horizontalſchnitt der Oefen und Züge, Fig. 17 (a. f. S.) theils Vorderanſicht, theils Querſchnitt, Fig. 18 (a. f. S.) ein Horizontalſchnitt der Rauch- und Luftcanäle in kleinerem Maßſtabe. Man bemerke die Verkokungsräume *A A*

Fig. 16.



(45 bis 50 cm weit), die Feuerung B mit dem Zugcanal C, welcher von da nach dem anderen Ofenende führt, wo er seitlich in den in der Seitenmauer des Ofens angebrachten Canal C_1 einmündet. Von hier geht es aufwärts nach

Fig. 17.



dem oberen Theil der Mauer, dann abwärts im Zickzack und nun in dem geschleiften Canal C_2 in die äußeren Rauchcanäle C_3 C_4. Wie man aus dem Grundriß Fig. 18 sieht, erstrecken sich diese Canäle entlang der ganzen Ofenbatterie, indem jeder Canal an einem Ende geschlossen ist und am anderen Ende mit den Kaminen D D_1 communicirt. Die Canäle C_1 communiciren abwechselnd mit den Canälen C_3 und C_4, so zwar, daß die Verbrennungsgase der einen Hälfte der Oefen in den Canal C_3, und diejenigen der anderen Hälfte in den Canal C_4 abziehen, und daß der Abfluß der Gase nach den Kaminen D D_1 in beiden Canälen in entgegengesetzter Richtung geschieht. Ein Luftcanal E erstreckt sich zuerst entlang der äußeren Seite von C_4, geht dann bei E_1 zwischen den beiden Rauchcanälen, kehrt um und geht bei E_2 entlang der anderen Seite von C_3. Von hier zweigen sich von dem Luftcanale Seitencanäle E_3 nach jeder Verkokungskammer ab und gehen unter C hindurch bis zu der Feuerung B, mit der sie durch die Oeffnungen E_4 E_5 communiciren.

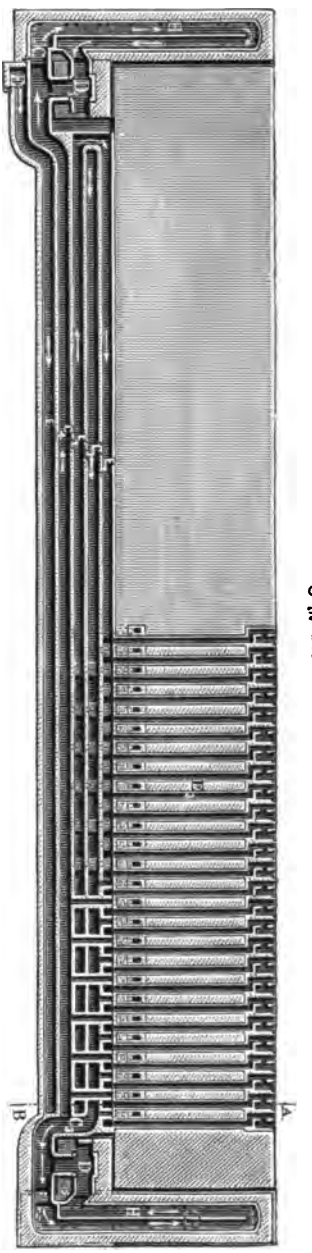


Fig. 18.

Man sieht mithin, daß die atmosphärische Luft, welche in den Canal E bei E_6 eintritt, in diesem in Berührung mit den heißen Wänden von C_4 und C_3 fortstreichen und schließlich durch E_2 gehen muß, um dann stark erhitzt durch die Zweigcanäle E_3 in die Feuerungen der einzelnen Oefen einzutreten, wo sie zur Verbrennung des Heizgases dient. In manchen Fällen unterhält man die Verbrennung des Gases durch ein kleines Feuer auf dem Roste in B. In E streicht die Luft in der zu dem Gasstrome in C_4 entgegengesetzten Richtung, und in E_1 entgegengesetzt zu dem Gasstrome in C_3, so daß in beiden Fällen die kalte Luft in Berührung mit den am meisten abgekühlten Theilen des Rauchcanals kommt und die Wärmeabgabe in wirksamster Form erfolgt. Da die Luft schon bei ihrer Passage durch EE_1 bedeutend erhitzt wird, so kann sie bei ihrer Passage durch E_2, welcher Canal ein wenig in Berührung mit dem Ofenmauerwerk kommt, keine merkliche Menge Wärme daraus absorbiren, und selbst diese kleine Absorption kann man ganz vermeiden, wenn man die Canäle so anordnet, daß sie mit dem Ofenmauerwerk nur bei ihrer Einmündung in Berührung kommen.

Die heiße Luft tritt in die Feuerung durch die Oeffnungen E_4 und E_5 ein, welche letztere ganz nahe an der Einmündung F für das Heizgas ist, das durch das Rohr F_1 zuströmt, während die Oeffnung E_4 dazu dient, um nach Bedürfniß dem kleinen Feuer auf dem Roste Luft zuzuführen. Der Heißluftcanal wird am besten in der Stirnwand der Oefen hinauf geführt, wie es bei E_7 gezeigt ist, um bei E_8 oder an einem anderen passenden Punkte mit dem oberen Theile des Zuges C_1 zu communiciren, so daß ein Theil der dort eintretenden heißen Luft die Verbrennung von etwa noch vorhandenen unvollständig verbrannten Gasen bewirken kann. Die von den Oefen abdestillirenden brennbaren Gase entweichen durch G und werden durch passende Röhren zu irgend einem der bekannten Apparate zur Condensation und Entfernung von Theer und Ammoniak geführt. Das rückständige Gas wird dann ganz oder theilweise zur Heizung der Koksöfen verwendet, zu welchem Zwecke man es entweder durch das Rohr F_1 und das Mundstück F direct in die Feuerung B einführen kann, oder man wärmt es zuerst vor durch Passage durch ein in oder dicht bei den Zügen C_4 C_3 belegenes Rohr. Da jedoch die Menge des Heizgases nur klein ist im Verhältniß zu der der Verbrennungsluft, so ist in den meisten Fällen der durch seine Vorwärmung erzielte Vortheil nicht groß genug, um die weiteren Kosten und größere Complication eines Erhitzungsapparates dafür zu rechtfertigen.

Wie man aus Fig. 18 sieht, kann man die Rauchgase, ehe sie durch die Kamine D entweichen, erst durch die Züge H von Dampfkesseln, Verdampfungspfannen u. s. w. gehen lassen, um die Abhitze noch besser auszunutzen.

Das Patent schließt noch eine andere Modification ein, wobei nur ein äußerer Rauchcanal vorhanden ist, in welchen alle Canäle der einzelnen Oefen einmünden, und auf dessen beiden Seiten Luftcanäle so angeordnet sind, daß die äußere Luft in entgegengesetzter Richtung zu dem Strome der Rauchgase streicht. Bei einer weiteren Modification sind keine besonderen Luft- und Rauchcanäle vorhanden, sondern dieselben Canäle dienen abwechselnd zur Aufnahme der Hitze

von den Rauchgasen und zur Abgabe derselben an die Speiseluft, ähnlich wie in den (von Hoffmann u. Otto für die Coppée-Oefen angewendeten) Siemens-Regeneratoren.

Der Erfinder legt besonderes Gewicht darauf, daß er die Regeneratorcanäle außerhalb der Oefen angelegt hat, nicht in den Wänden der letzteren, weil im letzteren Falle den Oefen zu viel Hitze entzogen wird und ihre Temperatur unter die für die richtige Verkokungsarbeit passende Höhe kommt.

Aus einem neueren Vortrage von H. Simon[1]) erhellt, daß jetzt in England drei Anlagen von beziehungsweise 50, 35 und 25 Oefen nach dem Simon-Carvès-Systeme mit Regeneratoren in Arbeit stehen. Die Oefen zu Bear Park, welche 30 cm länger als die in Crook sind, nehmen $4^1/_2$ Tonnen Kohlen auf und brauchen dafür etwas mehr als 48 Stunden, wegen der unregelmäßigen Arbeit über Nacht und Sonntags. Simon behauptet, daß diese Oefen solider als die Coppée'schen seien, deren äußerst dünne Wände bei der extremen Hitze leicht durchbrennen können, ohne daß man sie untersuchen könnte; ferner, daß es zu schwer sei, den heißen Gasstrom gleichmäßig über alle die kleinen Canäle des Coppée-Systems zu vertheilen, und daß die Gase bei der Passage durch eine Canallänge von 2 m [es sind doch viel mehr, einmal auf, einmal ab und am ganzen Boden hin] nicht Zeit haben, ihre Hitze abzugeben, während beim Carvès-Ofen das Gas 30 m lang in einen ungetheilten Canal streicht. Daher hätten die Regeneratoren bei dem ersteren System viel mehr Arbeit als bei dem letzteren. Schließlich wird betont, daß ein continuirlicher Regenerirungsproceß gleichförmigere Resultate als ein solcher, der mit dem Wechsel der Regeneratoren steigt und fällt, ergeben müsse. Der Koks aus den neuen Oefen werde zu höherem Preise als irgend ein anderer für Kupolöfen verkauft; in Bezug auf Hohöfen bestehe in England noch ein gewisses Vorurtheil, welches in Frankreich, Deutschland und Belgien ganz aufgehört habe. Die Condensationseinrichtung sei sehr einfach, aber so wirksam, wie man es nur wünschen könne. Ein Versuch, die rotirenden Exhaustoren durch Körting'sche Injectoren zu ersetzen, sei fehlgeschlagen.

Aus weiteren, uns von Herrn Simon direct zugekommenen Angaben erhellt, daß das Ausbringen an Koks etwa 77 Proc. in Durham, 69 Proc. in Accrington und 62 Proc. in Staffordshire ist. Das Ausbringen an Ammoniak, ausgedrückt als Sulfat, ist 1 bis $1^1/_4$ Proc. bei nordenglischer, und 2 Proc. bei Staffordshire-Kohle. Das Ausbringen an Theer schwankt von 3 bis 4 Proc.; sein specifisches Gewicht ist durchschnittlich 1,1, und er ist jedem anderen bei hoher Temperatur erzeugten Theer an Qualität gleichkommend. Die Luft wird in dem Regenerator etwa auf 430 bis 480° erhitzt; in den Ofenzügen herrscht etwa folgende Temperatur: im obersten Zuge C_1 (Fig. 15 und 17) ist sie 1130 bis 1180°; im zweiten Zuge, wo mehr Luft zutritt, 1260 bis 1278°; im dritten Zuge 1100 bis 1120°; in dem untersten Seitenzuge 1125 bis 1130°; in den Sohlcanälen C 1540 bis 1565°. Im obersten Zugcanal schmilzt Kupfer, und im Sohlcanal Eisen. In einigen der

[1]) Journ. Iron and Steel Institute 1885, Nr. 1.

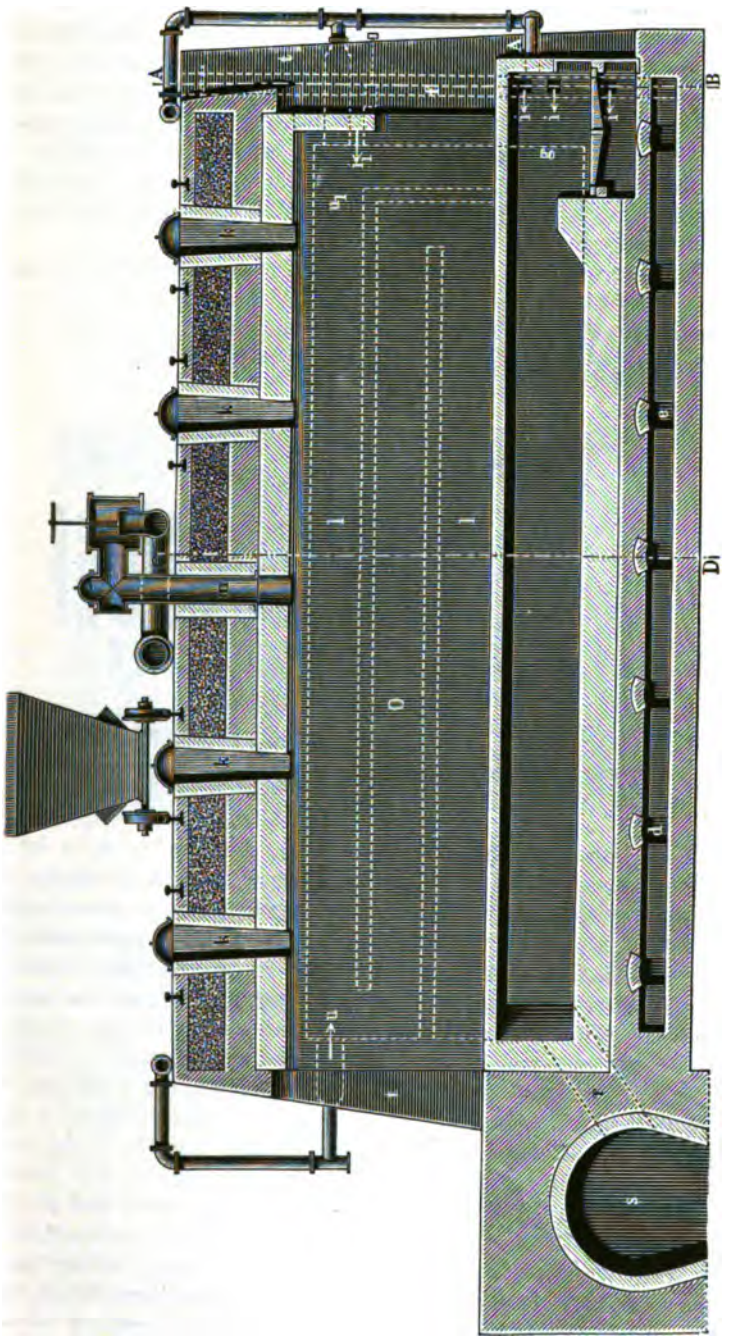
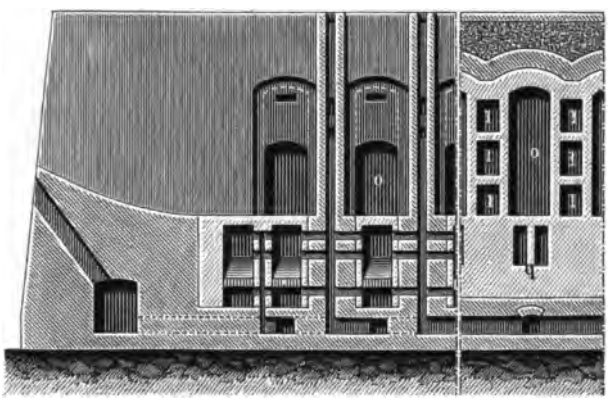


Fig. 19.

Canäle lassen sich nur die besten Dinasziegel anwenden, weil nichts Anderes der ungeheuren Hitze Widerstand leistet. Die Vertheilung der Hitze in den Seitenwänden ist sehr gleichmäßig, so daß der Verkokungsraum völlig ausgenutzt wird. Die Kohle wird beinahe bis zum Scheitel des Gewölbes eingefüllt und bis zu den Thüren abgeebnet, während bei anderen, die Hitze nicht so gut vertheilenden Oefen ein Theil des Raumes, welcher den Thüren zunächst liegt, nicht zum Verkoken benutzt werden kann. Wegen der großen Einfachheit der Construction sollen die Erbauungskosten dieser Oefen, sowie die Unterhaltungskosten sehr mäßige sein.

Eine andere Modification des Carvès-Ofens, ebenfalls mit Luftheizung, ist von A. Hüssener construirt (D. R.-P. 16923 u. 20196) und es sind 100 solcher Oefen in Westfalen erbaut worden. Fig. 19 (a. v. S.), Fig. 20 und Fig. 21 zeigen diese Oefen. Ihre Dimensionen sind 9 m × 0,575

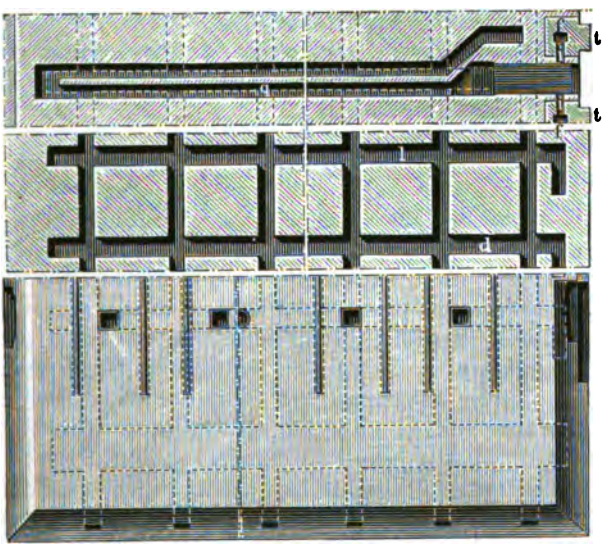
Fig. 20.



(im Mittel, etwas conisch) × 1,800 m. Ihr nutzbarer Raum ist 88 Proc. des Gesammtraumes und faßt $5^1/_2$ t fein gesiebter, trockener Kokskohlen. Die Beschickung geschieht durch vier Füllöffnungen *kk*; die Stirnenden sind durch Angelthüren geschlossen; die Entleerung geschieht durch die gewöhnliche Preßmaschine. Die Stirnen der zwischen je zwei Oefen befindlichen Wände sind mit gemauerten Pfeilern *t* abgestrebt, welche zugleich die Canäle vor dem Eindringen atmosphärischer Luft schützen. Die Gase werden aus dem Gasfang *m* mittelst eines Exhaustors in die Condensations- und Waschapparate abgesaugt und in die Oefen durch das Rohr *A* über der Rostfeuerung *g* gedrückt, wo sie sich entzünden. Die Flamme zieht sich um den Sohlcanalscheider *q* herum, steigt zum obersten Canal *l* auf und geht abwärts durch die beiden anderen Horizontalcanäle *ll* und den Fuchs *r* in den Hauptcanal *s*. Die Mündung des Gaseinlaßrohres *A* ist ein ringförmiges Doppelrohr, ähnlich dem Bunsen'schen Brenner. Durch das innere Rohr strömt Luft, durch das Ringstück Gas; beide treten gleichzeitig in *g* ein. Auf dem langen Wege, welchen die Verbrennungsproducte bis zum Abhitzcanal zurückzulegen haben (über 30 m), kühlten sie sich zu sehr ab und die Oefen gingen nicht heiß genug, während die Sohle

schmolz. Um dies zu vermeiden, führte Hüssener (um dieselbe Zeit, als Carvès sein neues Patent, S. 90, nahm) ebenfalls eine Vorerwärmung der Luft ein, welche in den Canälen *de* auf etwa 300° stattfindet; sie wird dann durch das Schächtchen *f* in dem Strebpfeiler *t* einmal durch *i* in den Rostfeuerungsraum *g*, das andere Mal durch i_1 in den oberen Wandcanal *l* geführt und an beiden Stellen mit Gas gemischt. Die Gasmischung war auch so nicht vollkommen; aber nach Einführung weiterer Gaszuführungen *u* und u_1 konnte man die Rosthülfsfeuerungen außer Betrieb setzen und die Retorten mit Gas

Fig. 21.



allein heizen. (Es scheint ziemlich klar, daß diese Art der Feuerung nicht so günstig wie die von Otto wirkt, bei der noch eine Menge Gas für andere Zwecke disponibel bleibt.)

Die Baukosten von 100 Hüssener-Oefen zu Gelsenkirchen betrugen (nach der veröffentlichten Bilanz der Kohlendestillationsgesellschaft):

Für Utensilien	Mk.	2 689,33		
„ Gebäude	„	113 225,38		
„ Maschinen und Eisentheile	„	416 624,43		
„ Eisenbahn	„	38 193,48		
„ Brunnen u. Wasserteich	„	30 953,60		
	Mk.	601 686,22 =	6 016,88	pro Ofen
„ Koksöfen	„	326 475,51 =	3 264,75	„ „
„ Grund und Boden .	„	105 655,15 =	1 050,55	„ „
	Mk.	1 033 816,88 =	10 338,16	pro Ofen

Die Oefen werden alle 60 Stunden mit je $5^1/_2$ t bituminöser Kokskohlen beschickt, was pro Jahr 700 t oder etwa $^2/_3$ des Betrages der Otto-Oefen ausmacht. Das Ausbringen ist nach Hüssener[1]):

	Aus Gaskohle	Aus fetter Kokskohle	
Stückkoks	61,70	75,00	Proc.
Kleinkoks	3,50	0,80	„
Lösche	9,18	1,20	„
Theer	2,72	2,77	„
Schwefelsaures Ammoniak .	0,924	1,10	„

Das Ammoniakwasser hat durchschnittlich $3^1/_2$ ° Beaumé = 1,655 Proc. NH_3. Der Theer ist sehr dünnflüssig; sein specifisches Gewicht differirt nur wenig von demjenigen des Gaswassers. Nach einer Analyse von Dr. Greiff (November 1882) giebt derselbe:

59,83 Proc. Destillat,	0,59	Proc.	Benzol,	80 bis 100° C.
39,51 „ Pech,	0,49	„	„	100 „ 140° „
1,66 „ Verlust,	0,39	„	Auflösungsnaphta,	
	1,37	„	reines Phenol,	
	0,95	„	Reinanthracen.	

Das Ausbringen an Phenol und Anthracen wäre danach viel höher als bei Gastheer, was doch wohl der Bestätigung durch die wirkliche Praxis bedarf.

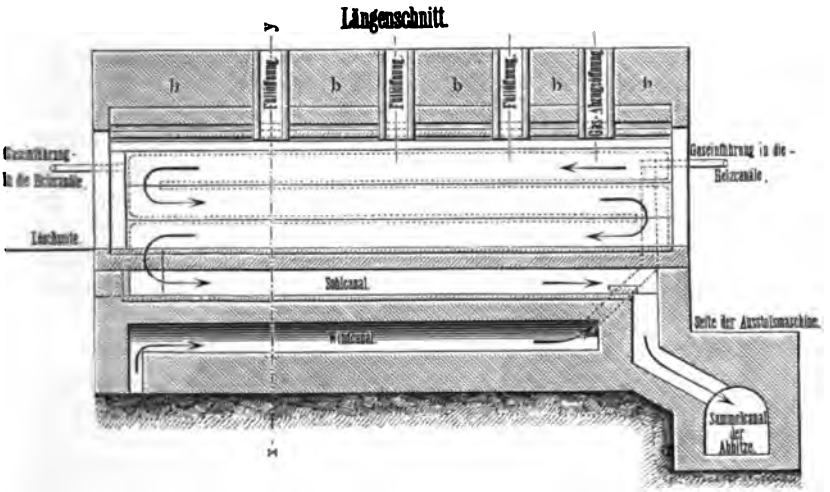
Neben den beiden, in Vorstehendem beschriebenen Ofensystemen hat auch der Koksofen nach der Construction von Semet-Solvay, welcher gleichfalls auf die Idee von Carvès zurückgreift, so wesentliche Fortschritte gemacht, daß dieses System heute besonders in Belgien, Frankreich und Nordamerika ausgedehnte Anwendung gefunden hat und sich in jüngster Zeit auch im rheinisch-westfälischen Industriegebiete einzubürgern beginnt. Wir geben nachstehend eine Beschreibung des Ofens, wie er in den Kokswerken der Gruben Havré bei Mons betrieben wird und die wir im Wesentlichen einer Mittheilung von Ch. Demanet[2]), dem Director jener Werke, entnehmen.

Der Ofen (Fig. 22) besitzt eine Länge von 9,0 m bei einer Höhe von 1,7 m; die Sohlbreite beträgt auf der Seite der Entleerungsvorrichtungen für Koks 0,38 m und verjüngt sich nach der entgegengesetzten Seite auf 0,36 m. Die Heizcanäle, in welchen die Verbrennung der Gase stattfindet, sind unabhängig von den Zwischenwänden *a* der Oefen ausgeführt und können daher leicht ausgewechselt werden, ohne daß das Mauerwerk des Ofens selbst dabei in Mitleidenschaft gezogen wird. Sie werden von dünnwandigen, retortenartigen Theilstücken (siehe Fig. 23) gebildet, die durch je einen Falz in einander gepaßt werden können, so daß die Fugen einen dichten Abschluß erhalten. Man erreicht auf diese Weise eine sehr kräftige und doch zugleich nach dem Innern des Ofens dünnwandige Construction, welche eine sehr vollkommene Ausnutzung der Hitze ermöglicht, wodurch andererseits wieder eine rasche Garung und folglich

[1]) Stahl und Eisen 1883, S. 405. — [2]) Broschüre zur Pariser Weltausstellung 1889.

eine erhöhte Leistungsfähigkeit der Oefen gewährleistet wird. Zugleich wird durch diese Construction die Communication der Gase zwischen dem Innern

Fig. 22.



der Oefen und den Heizcanälen auf ein Minimum reducirt, wodurch auch die Ausbeute an werthvollen Nebenproducten wesentlich erhöht wird.

Von diesen retortenartigen Einsätzen für die Heizcanäle hat man zwei Formen im Gebrauch; die einen besitzen nur drei Flächen, während die weite Fläche vom Mauerwerk der Zwischenwand gebildet wird. Die anderen (Fig. 24) haben vier Flächen und schützen daher die Zwischenwände vor der directen Einwirkung der Hitze, doch sind sie theurer herzustellen. Welcher dieser beiden Formen endgültig der Vorzug gebührt, muß die Erfahrung lehren. Die Zwischenwände *a* der einzelnen Abtheilungen der Ofenbatterien werden in einer Wandstärke von zwei Backsteinen ausgeführt, während die Wandstärke der retortenartigen Heizcanäle nur 0,06 bis 0,07 m beträgt.

Fig. 23.

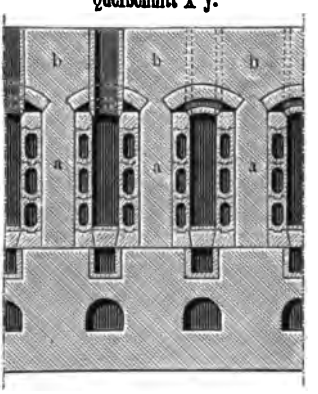


Fig. 24.

Zur Erzielung größtmöglichster Ausnutzung und gleichmäßigster Vertheilung der Wärme in allen Theilen des Ofens ist die Wandstärke der Decken-

gewölbe auf 1,20 m Stärke gebracht worden und es sind außerdem sämmtliche gußeiserne Thüren vor der Abkühlung nach außen durch doppelte Blechthüren geschützt. Durch eine veränderte Zufuhr, resp. Circulation der Heizgase hat man die kleinen Feuerungen unter der Ofensohle, welche seither ein unerläßliches Zubehör für Koksöfen zur Verarbeitung magerer Kohle waren, ganz fortlassen können; man läßt jetzt die Gase in umgekehrter Richtung von oben nach unten absteigen, was entschieden rationeller ist. Aus Fig. 22 ist der Weg, den die Heizgase nehmen, ersichtlich. Ein Theil derselben tritt auf der Seite des Ofens, auf welcher sich die Ausladevorrichtung befindet, in die obere Reihe der Heizcanäle und sinkt bis zum Heizcanal unter der Ofensohle, indem er nach einander die mittlere und die untere Reihe der Seitencanäle durchstreicht. Eine zweite Gaszufuhr erfolgt auf der entgegengesetzten Seite des Ofens in die mittleren Heizcanäle; durch diese Anordnung wird die Bildung explosiver Gemische in den Heizcanälen vermieden und die Hitze in allen Theilen des Ofens gleichmäßig vertheilt.

Die zur Verbrennung der Gase erforderliche Luft, deren Zufuhr durch den Kamin besorgt wird, wird in einem unter der heißen Ofensohle gelagerten Windcanal auf 200 bis 300° C. vorgeheizt, bevor sie an der Stelle, an welcher die erste Einströmung des Gases erfolgt, in die Canäle eingeführt wird. Man erreicht dadurch eine so vollkommene Verbrennung der Gase und erzielt eine so intensive Hitze, daß man trotz der Abschaffung der erwähnten kleinen Feuerungen zur Heizung der Koksöfen nur mehr die Hälfte des durch die Destillation der Kohle erzeugten Gases verbraucht, trotzdem die verwendete Kohle nur etwa 16 bis 17 Proc. flüchtiger Bestandtheile enthält. Die andere Hälfte des Gases wird direct unter die Dampfkessel geführt, oder in die Luft entweichen gelassen, wenn letztere den Maximaldampfdruck erreicht haben. Die erzeugte Dampfmenge ist weit größer als der Bedarf des Werkes und wird zum Theil an eine benachbarte Fabrik abgegeben, welche sich mit der Verarbeitung des Ammoniakwassers und mit der Herstellung von Alkali beschäftigt. Der Grad der Ausnutzung der Gase läßt sich einigermaßen beurtheilen, wenn man bedenkt, daß von den aus der Kohle verflüchtigten Producten an Wasser 4,5 Proc., an Theer 1,5 Proc., also zusammen 6 Proc. condensirt werden, bevor dieselben in den Heizcanälen zur Verbrennung gelangen; es bleiben sonach zur Beheizung der Oefen nur noch 10 bis 11 Proc. derselben und davon genügt thatsächlich die Hälfte.

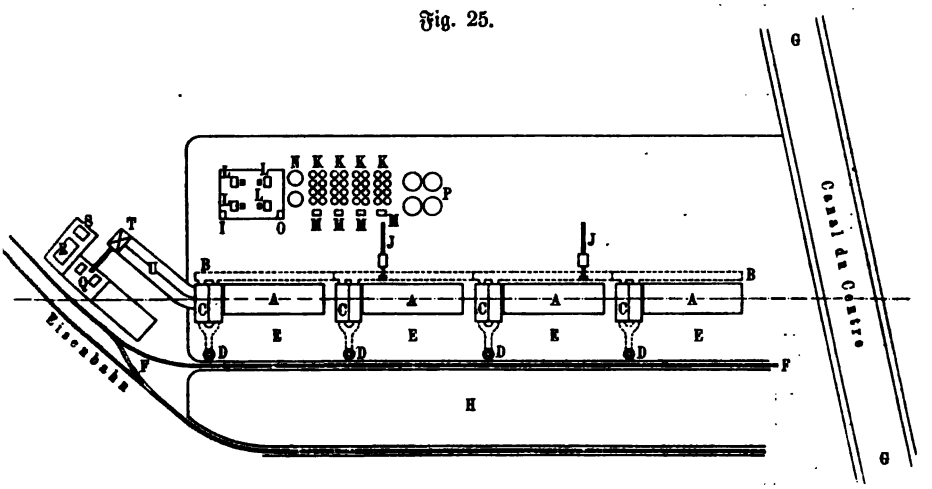
Natürlich ist es zur Erzielung eines derartigen Resultats absolut erforderlich, daß der Zutritt der Luft in die Destillationsräume der Oefen sorgsam vermieden wird. Aus diesem Grunde sind sämmtliche Thüren an den Fugen mit einem Asbestfutter versehen und sämmtliche Verschlüsse an Füll- und Guckllöchern ꝛc. durch Abdrehen der Flächen so sorgfältig bearbeitet, daß sie mit Hülfe der Federn so dicht schließen, daß ein Lutiren derselben mit Lehm, welcher bekanntlich immer ein unzuverlässiges Mittel ist, überflüssig wird. Thatsächlich zeigt daher auch der gewonnene Koks beim Austritt aus dem Ofen keine Spur von Verbrennung, wodurch die Dichtigkeit des Ofens am besten dargethan wird.

Die Vertheilung des Gases in die Heizcanäle erfolgt unter gleichem Druck

und durch Röhren von absolut gleichem Querschnitt, so daß sämmtlichen Oefen die gleiche Gasmenge zugeführt wird; die Register zwischen jedem Ofen und dem gemeinsamen Fuchs können so gezogen werden, daß auch der Zug sich gleichmäßig auf alle Oefen vertheilt. So wird also schließlich der Betrieb der sämmtlichen Oefen in einfachster Weise durch Regulirung des Schiebers am Kamin geregelt und es ist bemerkenswerth, daß die Temperatur der abziehenden Heizgase beim Eintritt in denselben kaum 200° C. beträgt.

Die Anlage der Grube Havré besteht aus vier Batterien *A* von je 25 Oefen (Fig. 25), deren jede täglich 100 bis 110 t Kohle verarbeitet. Die

Fig. 25.



Abhitze der sämmtlichen Oefen wird durch unterirdische Züge *BB* unter die Dampfkessel *C* geleitet, wo die Rauchgase ihre Wärme zum größten Theil abgeben, bevor sie durch die Kamine *D* ins Freie gelangen. Jede Ofengruppe heizt auf diese Weise zwei Dampfkessel von je 75 qm Heizfläche. Die Kamine besitzen eine Höhe von je 25 Meter bei einem Durchmesser von 1,6 m.

Die Entleerung geschieht durch zwei von einander unabhängige Ausladevorrichtungen *J*, welche durch eine stationäre, mittelst der Dampfmaschine *I* betriebene Winde von einem Ofen zum anderen transportirt werden können.

Die durch die Destillation der Kohle erzeugten Gase und Dämpfe werden durch Exhaustoren *L* abgesaugt und passiren zuerst größere, auf dem Mauerwerk der Oefen selbst aufgestellte Sammelgefäße, in welchen sie durch Wasser so weit abgekühlt werden, daß die Bildung von dickem Theer und somit das Auftreten von Verstopfungen auf dem ferneren Wege der Gase vermieden wird. Von diesen Sammelgefäßen aus werden sie durch die Condensatoren *K* gesogen, um dann durch die Wäscher *M* in die Düsen der Oefen gepreßt zu werden.

Die Exhaustoren, nach System Beale, deren jeder eine Batterie von 25 Oefen entspricht, bewältigen je 35 000 cbm Gas in 24 Stunden und sind so eingerichtet, daß ihre Geschwindigkeit dem Gange der Destillation in den einzelnen Batterien angepaßt werden kann.

Die Wäscher *M* enthalten je 10 perforirte Blechböden. Ammoniakwasser und Theer werden zunächst in der Tagesproduction entsprechenden Behältern *N* gesammelt, um dann durch Pumpe *O* in Reservoirs *P* geschafft zu werden, die in solcher Höhe aufgestellt sind, daß ihr Inhalt direct in die zum Versandt bestimmten Cisternenwagen abgelassen werden kann.

Der eigentliche Ofen, jedoch ohne die Apparate zur Gewinnung der Nebenproducte, kostet etwa 4600 Francs; letztere stellen sich per Ofen auf weitere 1600 Francs, so daß also die Gesammtkosten sich per Ofen auf 6200 Francs belaufen. Trotz der um etwa ein Drittel kleineren Ladefähigkeit der Oefen, gegenüber den alten Otto-Hoffmann-Oefen, bedingt die kürzere Garzeit derselben eine um mehr als 50 Proc. erhöhte Leistungsfähigkeit.

Auf Grund dieser Angaben kommt Demanet zu folgenden Betrachtungen über den wirthschaftlichen Werth des Systems Semet-Solvay. Die Beschickung eines jeden Ofens beträgt 4 t Kohle, deren Garung im Mittel 22 Stunden beansprucht. Der Betrieb erfolgt continuirlich Tag und Nacht, wodurch auch die Gasentwickelung eine sehr gleichmäßige ist. Im Mittel liefert eine Batterie von 25 Oefen pro Tag auch 25 einzelne Chargen Koks, und zwar in theoretischer Ausbeute. In Havré-Ville arbeitet man mit Kohlen von 16 bis 17 Proc. flüchtiger Bestandtheile und erzielt daraus an grobem Koks, der dem besten Schmelzkoks durchaus ebenbürtig ist, 81 bis 82 Proc. Als Nebenproduct erhält man 6 bis 7 kg schwefelsaures Ammoniak und 14 bis 15 kg Theer pro Tonne Kohle. Natürlich erfordert dieses Ofensystem etwas mehr Kosten für Arbeiter und Unterhaltung wie die Oefen ohne Gewinnung der Nebenproducte, trotzdem überschreiten die Kosten für Arbeitslöhne nicht 1,30 Frcs. pro Tonne. Unter Berücksichtigung der Marktlage für beide Nebenproducte, sowie der Kosten für die Verarbeitung der schwachen Ammoniakwässer bedeuten diese Mengen an Nebenproducten einen Gewinn von etwa 1,80 Francs pro Tonne Koks, wovon noch die Mehrkosten für Fabrikation und Unterhaltung gegenüber den Oefen ohne Gewinnung der Nebenproducte, die man auf 0,30 Francs pro Tonne schätzen kann, in Abzug zu bringen sind, so daß ein Reinertrag von 1,50 Francs pro Tonne Koks bleibt, ein Werth, welcher die Mehrausgaben für Einrichtung und Betrieb in etwas mehr als $1^1/_2$ Jahren deckt. Da nun ein guter Koksofen ohne Gewinnung der Nebenproducte eine monatliche Koksausbeute von 60 t liefert und ungefähr 2000 Francs kostet, so würde das Anlagecapital für eine monatliche Leistung von 100 t bei diesem System 3300 Francs betragen; beim System Semet-Solvay betragen diese Kosten, wie wir gesehen haben, 6200 Francs, mithin für eine Monatsproduction von 100 t 2900 Francs mehr. Diese 100 t Koks bringen aber durch die Gewinnung der Nebenproducte nach Abzug aller Betriebsunkosten monatlich 150, jährlich 1800 Francs mehr ein, d. h. über 60 Proc. des Plus an Capital, das zu gleicher Production an Koks festgelegt worden ist.

Nach Betriebsergebnissen, die an einer anderen Stelle, auf Zeche Phönix in Laar[1]), mit Semet-Solvay-Oefen gemacht worden sind, konnte man pro

[1]) Chem. Ind. 1893, S. 338.

Ofen jährlich 1643 t Kohlen in 1273 t Koks überführen und es betrugen die Ausbeuten pro Tonne trockener Kohle:

Koks	775,0 kg
Theer	10,0 „
schwefels. Ammoniak	7,6 „

Auch an dieser Anlage hat sich bestätigt, daß die Semet-Solvay-Oefen durch die Dicke ihres Ueberdeckungsmauerwerks, welches geradezu einen Wärmespeicher bildet, es gestatten, die Kammern für die Entgasung der Kohle wesentlich wärmer zu halten, als dies bei Oefen anderer Construction möglich ist. Da die Oefen sehr heiß gehen, vermögen sie ohne jegliche Verbindung mit Regeneratoren oder besonderen Lufterhitzern noch Gemische von 73 bis 77 Proc. Fettkohle mit 23 bis 27 Proc. Magerkohle in vorzügliche Koks umzuwandeln. Wegen des hohen Kohlenstoffgehaltes der Magerkohlen liefern die Oefen einen hohen Procentsatz an Koks, aber eine entsprechend niedrigere Ausbeute an Theer und Ammoniak.

Ein Vergleich der Betriebsergebnisse der Semet-Solvay-Oefen in Syracuse (N.-Y.) gegenüber denjenigen der alten Bienenkorböfen lieferte folgendes Ergebniß [1]):

	Semet-Solvay	Bienenkorb
Zahl der Oefen	12	12
Durchschnittliche Verkokungsdauer	20 Std.	51½ Std.
Zahl der während 24 Std. entleerten Oefen	14,4	5,5
In 24 Stunden verbrauchte Kohle	71 688 kg	27 760 kg
Menge der Erzeugnisse in 24 Stunden:		
Koks	57 669 kg	17 327 kg
Schwefelsaures Ammoniak	772 „	—
Theer	2651 „	—
Ausbringen an:		
Koks	80,7 Proc.	62,3 Proc.
Schwefelsaurem Ammoniak	1,075 „	—
Theer	3,69 „	—
Werth der Erzeugnisse in 24 Stunden:		
Koks	402,70 Mk.	120,08 Mk.
Schwefelsaures Ammoniak	214,58 „	—
Theer	122,72 „	—
Gesammtwerth der in 24 Std. erzeugt. Producte	740,00 Mk.	120,08 Mk.
Werth der Producte in einem Tage	61,65 Mk.	10,00 Mk.
Werth der Producte aus 1000 kg Kohle . .	10,52 „	4,19 „
Kosten eines Ofens	6300,00 „	1260,00 „
Dauer der Oefen	10 Jahre	5 Jahre
Menge des in einem Ofen erzeugten Koks .	17 638 kg	2957 kg
Kosten eines Ofens pro 1000 kg Koks . . .	0,35 Mk.	0,46 Mk.

[1]) Wagner-Fischer's Jahresbericht 1896, S. 20.

Folgende Zusammenstellung der Betriebsergebnisse an verschiedenen Orten mit diesen Oefen giebt die Firma Solvay u. Co.[1]):

Ort der Aufstellung	Jahr der Erbauung	Zahl der Oefen	Flüchtige Bestandtheile der Kohle		
			in Proc.	jährliche Gesammtproduction in t	jährliche Production eines Ofens in t
Havré bei Mons	1885	100	15½—17	125 000	1250
Northwich, Engl.	1886	30	31	23 000	767
Phönix bei Ruhrort . . .	1891	48	21—22	57 500	1198
Ghliß bei Mons	1892	52	15½—17	61 000	1173
Syracuse, Ver. St.	1893	12	21—23	15 500	1275
Conillet bei Charleroy . .	1893	75	16—18	87 500	1167
Drocourt (Pas de Cal.) . .	1893	50	23—28	72 000	1480
Flemalle bei Lüttich . . .	1893	25	15½—17	31 000	1240
Bois de Luc bei Mons . .	1894	50	16—17	68 000	1360
Brymbo (Engl.)	1894	25	33—35	29 000	1160
		467		569,500	1206

Gelegentlich einer Besprechung der Semet-Solvay- und Otto-Hoffmann-Koksöfen macht A. Hüssener[2]) die Bemerkung, daß an den ersteren die Wandwangendicke der Heizcanäle auf 15 cm erhöht und der Zwischenpfeiler aus Mauerwerk zwischen den Heizcanälen zweier benachbarter Oefen fallen gelassen werden sollte. Hüssener hält im Gegensatze zu Lürmann[3]) diese Zwischenpfeiler sowohl wie auch die Abdeckung des Ofenplanums nicht für Wärmespeicher, sondern geradezu für Wärmefresser und „die ganze Lufterhitzung beim Kohlendestillationsofen mit allem ihr anhängenden Ballaste" für überflüssig. Für uns muß es dahin gestellt bleiben, welche der beiden Ansichten hervorragender Autoritäten zutreffend ist.

Beschaffenheit des mit verschiedenen Koksöfen erhaltenen Theers.

Wir haben diesen Gegenstand schon mehrfach früher berührt (S. 74, 87 und 100). Derselbe ist am ausführlichsten von Watson Smith behandelt worden[4]). Hier können wir nur einen kurzen Auszug aus seinen Arbeiten geben.

Der Theer oder das Theeröl aus den Jameson-Oefen hat ein specifisches Gewicht von 0,960 bis 0,994. Es enthält kein Benzol, ein wenig Toluol, etwas mehr Xylole. Der größte Theil besteht aus zwischen 250° und 350° siedenden Oelen, augenscheinlich von der Methanreihe, von geringem Werthe als Brennöl und auch nur untergeordnetem Werthe als Schmieröl. Aus den

[1]) Stahl und Eisen 1895, S. 673; Wagner-Fischer's Jahresber. 1896, S. 11. — [2]) Stahl und Eisen 1892, Nr. 21. — [3]) Ibid. 1892, S. 186; Zeitschr. f. ang. Chemie. 1892, S. 141. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 403 u. 495; 1884, p. 9 u. 64; 1885, p. 451.

höher siedenden Oelen (bis zu dem Punkte, wo in der Retorte Pech zurückbleibt) scheidet sich ein wenig Paraffin vom Schmelzpunkte 58° ab. Durch Behandlung des Rohöls mit Aetznatron ließen sich viel Phenole extrahiren, wobei aber keine Carbolsäure war, vielmehr fast alles zwischen 235° und 300° überdestillirte und den complicirten Phenolen aus Holztheer-Kreosot ähnelte. Naphtalin und Anthracen sind abwesend. Ueberhaupt gehört der Jameson-Theer augenscheinlich zu den bei niedriger Temperatur erzeugten, und kann nicht mit dem Gastheer zusammengestellt werden. W. Smith hält ihn für ein gutes Mittel zum Imprägniren von Holz. Seine Resultate stimmen mit den im Jahre 1873 von Behrens mit Theer aus den Pauwells-Oefen erhaltenen überein (S. 67).

H. E. Armstrong[1]) glaubt, daß der Jameson-Theer resp. Oel dadurch „verbessert" werden könne, daß man ihn durch glühende Röhren gehen lasse, und daß er daher „an sich" werthvoller als der Theer aus geschlossenen Koksöfen sei. Diese merkwürdige Idee, sowie seine Meinung, daß die Construction der Bienenkorb- oder Jameson-Oefen dem Ideal eines Koksofens näher komme als die geschlossenen Oefen von Carvès u. s. w., stehen im directen Gegensatze zu den Ansichten fast aller Fachmänner. Watson Smith, der schon 1883 im Begriff war, obige Idee zu patentiren, dies aber wieder aufgab, giebt als Grund hiervon an, daß die Kosten und Verluste des Verfahrens ruinös sind, wenn man nicht dieses Oel beinahe umsonst haben könne — und dies ist auch ganz unsere Meinung.

Eine neuere Analyse vom Jameson-Theer aus anderer Quelle[2]) hat die früheren Schlüsse durchaus bekräftigt.

Der Theer von den Simon-Carvès-Oefen auf Pease's Zeche (S. 96) ist schwarz und dick, vom spec. Gew. 1,106 und durchaus dem Londoner Gas-Theer ähnlich, insofern als er viel mehr Naphtalin und Anthracen, aber weniger Benzol, Toluol, Xylol und Carbolsäure als Lancashire-Theer enthält; Paraffin fehlt ganz. Die fractionirte Destillation von 2410 ccm ergab:

unter	120°	6,2	Volumproc.	Wasser,
„	120°	1,6	„	Naphta,
„	210°	2,9	„	Oel,
„	220°	1,3	„	fast ganz festes Naphtalin,
„	230°	0,5		
„	300°	18,6	„	Naphtalin, Anthracen und intermediäre Oele,
über	300°	34,2	„	meist festes Rohanthracen mit wenig rothem Oel,
Rückstand		30,5	Gewichtsproc.	halb verkoktes Pech, mit Ammoniak gesättigt.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 451. — [2]) Watson Smith, Industries 1885, p. 152.

Eine Bestimmung des Rein-Anthracens nach Luck's Methode ergab den erheblichen Betrag von 0,73 Proc., wobei die geringe Menge des „rothen Oels" ein günstiges Moment für Alizarinfabrikation ist. Das Benzol scheint viel Thiophen zu enthalten.

Eine Analyse von Theer derselben Herkunft von S. A. Sadler ergab 4,5 Vol.-Proc. Leichtöl, 20,4 Vol.-Proc. Kreosotöl mit viel Naphtalin, 34,2 dickes Anthracenöl. Aus diesen Producten bekam man schließlich:

Wasser	10	Proc. des Theers
Benzol, 50/90 Proc.	0,50	„ „ „
Auflösungsnaphta, bei 150° 90 Proc. abgebend	0,60	„ „ „
Schwere Naphta	0,40	„ „ „
Rohe Carbolsäure	0,05	„ „ „
Kreosotöl	46,50	„ „ „
Anthracen	0,74	„ „ „
Pech und Verlust	41,21	„ „ „

Mit Theer aus anderen Simon-Carvès-Oefen, welche mit anderer Kohle (von Bear Park) und bei etwas höherer Temperatur gingen, erhielt Watson Smith folgende Resultate:

	a.	b.	c.	
Ammoniakwasser	—	—	7,44	Proc.
Leichtöl	5,12	5,12	6,28	„
Kreosotöl	7,44	—	11,99	„
Naphtalin	—	—	10,17	„
Dickes Anthracenöl	34,03	—	—	„
Rohanthracen	—	—	11,57	„
Naphta	3,05	—	—	„
Pech	45,17	—	57,29	„

Durch weitere Behandlung erhielt man daraus:

	a.	b.	
50/90 Proc. Benzol	0,703	—	Proc. vom Theer
Benzol vom Siedp. 80–100°	—	0,53	„ „ „
Toluol „ „ 100–120°	—	0,29	„ „ „
Auflösungsnaphta 90 Proc.	1,031	1,25	„ „ „
Brennnaphta 30 Proc.	0,434	0,20	„ „ „
Rohe Carbolsäure	0,305	—	„ „ „
Rohes Kresol	0,352	—	„ „ „
Roh-Naphtalin	—	1,10	„ „ „
Anthracen von 28 Proc.	2,396	—	„ „ „

Spec. Gew. des Theers 1,15. 1 t Theer gab 1,44 Gallone (= 6,5 Liter) 50 proc. Benzol und 21,9 kg 28 proc. Anthracen. Der Bear Park-Theer ähnelt normalem Gastheer weit mehr als der von Crook; er enthält mehr Benzol und Carbolsäure, aber doch immer noch weniger als der niedrigste Durchschnitt

vom Gastheer (= 0,5 Proc.). Er ist eher ärmer an Naphtalin und Anthracen, aber enthält doch genügend davon.

Nach H. O. Hofmann[1]) hat der Theer aus Semet-Solvay-Oefen in Glaßport (Pennsylvanien), S. 28, folgende Zusammensetzung:

Leichtöl (Siedepunkt 80 bis 170°)	3,7	Proc.	
Mittelöl (Siedepunkt 170 bis 230°) . . .	9,8	„	
Schweröl (Siedepunkt 230 bis 270°) . . .	12,0	„	
Anthracenöl (über 270°)	4,3	„	71,3
Pech	67,0	„	
Wasser	2,3	„	
Verlust	0,9	„	

Specifisches Gewicht = 1,170.

Nach freundlicher Privatmittheilung des Herrn S. B. Boulton ist der Theer aus Simon-Carvès-Oefen stark paraffinhaltig, so daß ein daraus hergestelltes Anthracen unverkäuflich ist. Die Firma Burt, Boulton and Heywood war daher genöthigt, auf ihren Werken in Bilbao, wo sie derartigen Theer verarbeitet, die Gewinnung von Anthracen ganz aufzugeben.

Eine Analyse des Theers der Otto-Oefen haben wir bereits auf S. 87 gegeben. G. Lunge und J. Schmidt[2]) haben die Theere der Zechen Germania (modificirte Coppée-Oefen) und Hibernia (modificirte Bienenkorböfen) einer eingehenden Untersuchung unterworfen und sind zu Resultaten gelangt, welche sich in der Tabelle auf S. 110 zusammengestellt finden.

Das Destillat von chemisch gewaschenem Leichtöl (bis 140°) hatte bei dem Germaniatheer das specif. Gew. 0,869 bei 15°; es ließ sich ohne Rückstand nitriren und ergab dabei 133 Gew.-Proc. an Nitrokörpern vom specif. Gew. 1,191, welche bei der Destillation bis 190° nur 1,1 Proc. abgaben; eine weitere Nitrirung dieser kleinen Menge schien zwecklos. Man kann es daher ganz als „Anilinbenzol" bezeichnen, wenn man hierunter auch das Xylol mit einbegreift. Der über 140° siedende Antheil enthielt schon ziemlich viel Naphtalin, gegenüber dem aber die bei der Aufarbeitung aus dem Mittelöl zurückkommende Naphta ins Gewicht fällt; man kann ihn also am besten als „schwere Naphta" bezeichnen, wird aber nicht erwarten dürfen, diese vollständig als käufliche „solvent naphta" zu erhalten.

Bei der Rectification des chemisch gewaschenen Leichtöls aus dem Hibernia-theer stieg das Thermometer rasch über 100°, dann allmälig bis 140°. Ein nicht unbedeutender Theil destillirte erst über 170°. Bei der Nitrirungsprobe erhielt man aus dem Destillat bis 140°: 129,6 Gew.-Proc. Nitroproducte von 1,188 specif. Gew. Beim Destilliren derselben entwichen über 110 bis 190° 2,47 Proc. Oel mit ein wenig Wasser; bei nochmaliger Nitrirung dieses Antheils hinterblieb noch fast alles als nicht nitrirbares Oel. Dieses „Anilinbenzol" ist also keineswegs so rein wie dasjenige aus dem Germaniatheer und enthält auch augenscheinlich sehr wenig Benzol neben viel

[1]) Eng. and Min. Journ. 1898, II, p. 428.
[2]) Chem. Ind. 1887, S. 337.

A. Germania-Theer Hoffmann-Otto-Ofen = (modif. Coppée-Ofen)		B. Hibernia-Theer (modificirter Bienenkorbofen)
Specif. Gew. bei 15° 1,1198		1,1368
	(in 1000 g)	(in 1000 g)
Leichtöl bis 170°	65,5 g = 74,3 ccm	48,8 g = 52,4 ccm
Mittelöl „ 230°	105,4 „ = 101,6 „	141,4 „ = 139,7 „
Schweröl „ 270°	76,2 „ = 72,3 „	99,9 „ = 97,7 „
Anthracenöl	443,5 „	226,5 „
Pech	305,5 „	434,1 „
Wasser	Spur	38,4 „
Verlust	3,9 „	10,9 „
	1000 g	1000 g
Leichtöl.		
Reinigungsverlust	18,42 Vol.-Proc.	33,05 Vol.-Proc.
Davon Phenole	(3,80)	(5,32)
Product von 78—100°	8,11 „ „	24,49 „ „
„ „ 100—140°	17,56 „ „	
Specif. Gew. des Destillates bis 140° bei 15°	0,869 „ „	0,862 „ „
Destillationsrückstand	55,91 „ „	42,56 „ „
Mittelöl.		
Phenole (roh)	26,0 Vol.-Proc.	37,66 Vol.-Proc.
Naphtalin (roh)	43,0 Gew.-Proc.	7,76 Gew.-Proc.
Schweröl.		
Phenole	11,0 Vol.-Proc.	18,33 Vol.-Proc.
Rohnaphtalin	43,6 Gew.-Proc.	4,40 Gew.-Proc.
Anthracenöl.		
Rohanthracen = 4,13 Proc. des Theers		0,93 Proc. des Theers
Enthält Reinanthracen 12,90 Proc.		25,67 Proc.
Pech.		
Erweichungspunkt 165°		160°
Gehalt an Kohlenstoff 51,56 Proc.		42,44 Proc.

Toluol und Xylol. Es wird demgemäß natürlich einen erheblich geringeren Werth als dasjenige aus dem Germaniatheer besitzen. Leider erhält man aus den destillirten 2,7 kg Theer zu wenig von diesen Producten, um sie noch genauer untersuchen zu können.

Aus obigen Resultaten werden wir nun folgende Zusammenstellung der aus den untersuchten Theeren zu gewinnenden Producte machen können:

	A. Germania-Theer		B. Hibernia-Theer	
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Anilinbenzol	—	1,68	—	1,12
Schwere Naphta	—	3,64	—	2,06
Rohnaphtalin aus Mittelöl	4,54	—	1,09	—
Rohnaphtalin aus Schweröl	3,15	—	0,44	—
Insgesammt	—	7,69	—	1,53
Rohphenole aus Leichtöl	0,25	—	0,28	—
„ „ Mittelöl	1,56	—	4,90	—
„ „ Schweröl	0,42	—	1,75	—
Insgesammt	—	2,23	—	6,93
Anthracen, berechnet als 33 Proc. Waare	—	1,59	—	0,72
Kreosotöl = Mittelöl + Schweröl, minus Phenole und Naphtalin	—	8,24	—	15,67
Anthracenöl, filtrirt von Anthracen	—	42,76	—	21,93
Pech (sehr hartes)	—	30,55	—	43,41
Wasser	—	—	—	3,84
	—	98,38	—	97,21

Wenn wir nun auch nicht außer Acht lassen dürfen, daß eine genaue Uebereinstimmung der im Kleinen erhaltenen Resultate der Theerdestillation mit denjenigen des Großbetriebes nicht zu erwarten ist, worauf oben im Einzelnen aufmerksam gemacht worden ist, so gestattet doch unsere Untersuchung jedenfalls folgende Schlüsse zu ziehen:

Der Theer, dessen Typus der von uns untersuchte Germaniatheer ist, also derjenige von Koksöfen des Coppée'schen Systems, umgeändert zur Gewinnung der Nebenproducte nach den Patenten von Hoffmann und Dr. C. Otto & Co., zeigt sich als ein dem besten Gastheer an Werth mindestens gleiches Product. Das „Anilinbenzol" enthält reichlich wirkliches Benzol und ist fast ganz frei von nicht nitrirbaren Oelen. Von „schwerer Naphta" ist eine reichliche Menge vorhanden. Diejenige der Phenole und des Naphtalins ist normal, ebenso diejenige des Anthracens (0,53 Proc. Reinanthracen). Eine erhebliche, aber zu Gunsten des Kokstheers sprechende Abweichung vom Gastheer liegt nur darin, daß weit weniger Kreosotöl und hartes Pech als Anthracenöl vorhanden sind, welches letztere eine immer ausgedehntere Verwendung zu Imprägnirungs- und Schmierzwecken findet und jedenfalls mit dem harten Pech zu weichem Pech, Firnissen ꝛc. zusammengearbeitet werden kann. Alles dies ist leicht erklärlich, wenn wir bedenken, daß diese Oefen mindestens ebenso heiß wie Gasretorten gehen, und daß die Kohlen in ihnen länger als in den Retorten verweilen.

Der Hibernia-Theer, welcher von außen geheizten Bienenkorböfen

des Systems Dr. C. Otto & Co. aus Hibernia- und Shamrock-Gewerkschaft stammt und augenscheinlich bei niedrigerer Temperatur erzeugt ist, ist weniger werthvoll. Derselbe enthält weniger und viel schlechteres Anilinbenzol und Naphta, wie auch wenig Anthracen. Ungemein auffällig ist die sehr geringe Menge von Naphtalin und die große Menge der Phenole. Seine sehr schwierige Entwässerung ist auch ein Nachtheil. Immerhin ist auch dieser Theer unbedingt in dieselbe Classe wie der Gastheer zu stellen, und kann ganz wie dieser verarbeitet werden. Er ist aufs schärfste unterschieden von dem Jameson-Theer (aus nicht von außen geheizten Bienenkorböfen), welcher schon durch sein geringes specifisches Gewicht und dann auch durch seine chemische Beschaffenheit eher in eine Classe mit den Braunkohlentheeren zu setzen ist, aber nicht, wie diese, brauchbare Beleuchtungsöle und Paraffin abgiebt und zur Zeit als fast werthlos angesehen werden muß. Solcher Theer wird, wie es scheint, in Deutschland gar nicht erzeugt.

Der Theer der gleichen Zeche ist auch im Bochumer Gewerkschaftslaboratorium analysirt worden und hat (nach gütiger Mittheilung des Herrn Dr. Otto) folgendes Resultat ergeben:

Specif. Gew. bei 19°: 1,106. Kohlenstoff 2,63 Proc. (auffallend wenig, wie auch im Berichte bemerkt).

1 kg ergab bei der Destillation bis zu 160°: 20 ccm Wasser und 47 ccm Leichtöl; bis zu 240°: 188 ccm Mittelöl.

Das Leichtöl enthielt 5 Proc. saure Oele und ergab:

bis zu	95—100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
Proc.	2	4	12	24	38	51	64	74	80	87

Das Mittelöl enthielt 24 Proc. saure Oele und sehr wenig Naphtalin; es ergab:

bis zu	182—190°	200°	210°	220°	230°	240°
Proc.	5	18	42	62	76	85

Auf Benzol wurde nur qualitativ durch Behandlung des Leichtöls mit Salpetersäure geprüft, wobei der Bittermandelölgeruch sofort hervortrat (einen Schluß hieraus auf die sehr wichtige Frage, wie viel nitrirbare Kohlenwasserstoffe im Leichtöl vorhanden sind, wird man hieraus noch nicht ziehen dürfen).

Endlich giebt noch R. Remy[1]) Verarbeitungszahlen eines Theers der fiscalischen Koksanstalt Heinitz (Saar); der Theer ist in liegenden François-Rexroth'schen Oefen gewonnen und zählt seines verhältnißmäßig hohen Benzolgehaltes wegen zu den besseren Sorten. Die Zusammensetzung einer Probe ergab:

Specifisches Gewicht 1,11

Anthracen	0,43 Proc.
Anilinbenzol (90 Proc. von 80 bis 120° siedend) . .	1,75 „

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 327; Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1890, S. 101.

Solvent-Naphta (130 bis 180° siedend)	1,50	Proc.
Schweröl	34,00	„
Pech	42,60	„
Wasser	8,10	„
Verlust	11,62	„

Es wird allerdings von competenter Seite geklagt, daß die deutschen Kokstheere noch ungleich ausfielen und im Durchschnitt geringeren Benzolgehalt als die Gastheere ergäben. Indessen ist nicht zu übersehen, daß die Gastheere wahrlich auch nicht alle von gleicher Beschaffenheit sind, und ein Risico in dieser Beziehung selbst bei Bezug aus der gleichen Gasfabrik besteht, weil man daselbst nicht immer die gleichen Kohlen anwendet und namentlich oft Zusätze von Boghead, Plattenkohle u. dergl. macht, welche den Theer verschlechtern. Dagegen kann man bei den Zechentheeren unbedingt versichert sein, daß solche Zusätze nicht vorhanden sind, und daß immer dieselbe Kohle verkokt wird. Die bis jetzt bemerkten Ungleichheiten rühren wohl zum Theil davon her, daß ungleiche Kohlen naturgemäß auch ungleiche Theere geben, zum Theil davon, daß der Theer verschiedener Verkokungssysteme nicht identisch ist, wie wir gesehen haben. Sonst ist gar kein Grund vorhanden, warum bei dem fabrikmäßigen Kokereibetriebe eine größere Unregelmäßigkeit in der Qualität des Theers als bei der Gasfabrikation stattfinden sollte.

Man hat die Idee geäußert[1], daß Sodafabrikanten und andere Fabrikanten, deren Werke in Kohlendistricten liegen, ihre Oefen nicht wie gewöhnlich mit Kohlen heizen, sondern Koksproducenten werden sollten. Das Koksofengas und der Koks sollten ihnen als Brennstoff dienen, während der Theer (Oel) und das Ammoniak den Werth des zu verkokenden Kleinkohlenabfalls decken würden. Sie würden mithin ihren Brennstoff umsonst haben. Eine ernste Prüfung dieses blendenden Gedankens zeigt, daß er unausführbar ist, ganz sicher mit dem Jameson-Verfahren, welches Weldon im Sinne hatte. Wir werden weiter unten sehen, ob es praktischer wäre, die ganze Kohle in Generatorgas zu verwandeln und die Nebenproducte dabei zu gewinnen. J. Levinstein[2]) glaubt, daß die von Weldon erwähnte Anregung durchführbar wäre, wenn ein Fabrikant mindestens 300 t Kohle wöchentlich verkokte und dabei das Gas mit flüssigen Absorptionsmitteln zur Gewinnung des Benzols behandelte. Nach Levinstein's Ansicht würden der Koks und das Gas zusammen an Heizwerth etwa der verkokten Kohle gleichkommen; aber dies kann augenscheinlich nicht der Fall sein, da der Theer herausgenommen wird, und da die von den Gasen aus dem Koksofen mitgenommene Hitze verloren geht, wenn man die Gase zur Gewinnung der Nebenproducte abkühlt. Scheurer-Kestner[3]) berechnet in der That den Verlust an Heizkraft bei der Umwandlung von Kohle in Koks und Gas auf 19,3 Proc.

---

[1]) Erwähnt von Weldon, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 8. — [2]) Ibid., p. 217. — [3]) Compt. rend. 97, 179.

C. Theer (und Ammoniak) aus Gasgeneratoren.

Nachdem es erwiesen war, daß man die Koksfabrikation vortheilhaft mit der Gewinnung von Theer und Ammoniak verbinden könne, war es ein sehr nahe liegender Gedanke, diese Gewinnung von Nebenproducten auf das Generatorgas auszudehnen. Verschiedene Versuche sind in dieser Richtung gemacht worden, aber wir werden nur zwei derselben erwähnen.

Sutherland (E. P. 3891, 1883) setzt zu der Kohle eine Substanz, welche zugleich Wasserstoff und eine Säure auszugeben im Stande ist, am besten eine Lösung von Chlorcalcium. Ueberhitzter Wasserdampf wird ebenfalls verwendet, indem man zwei Gasgeneratoren mit einem continuirlichen Dampferhitzer verbindet, wobei das heiße Gas eines der Generatoren die Heizung besorgt. Der überhitzte Dampf streicht durch den anderen Generator und bringt durch Reaction auf den Kohlenstoff des Brennstoffes „Wassergas" hervor. Die Gase läßt man durch passende Apparate zur Abscheidung von Theer und Ammoniak gehen. Die Einzelheiten des Apparates können hier nicht gegeben werden.

Der Theer aus Sutherland's Gasgeneratoren ist von Watson Smith untersucht worden [1]). Sein specif. Gew. ist 1,08; er ist dem Gas-Retortentheer ähnlicher als Jameson-Theer oder Hohofentheer, riecht aber anders. Durch Destillation erhielt man daraus:

unter 230°	5,44	Vol.-Proc. Oel vom spec. Gew.	0,956
von 230 bis 300° . .	10,00	„ „ „ „ „	0,996
„ 300° bis zum anfangenden Erstarren des Destillats . .	14,48	„ „ „ „ „	0,990
beim Abkühlen erstarrende Destillate . . .	10,40	„ „ „ „ „	0,996
Koks	30,50	Gew.-Proc.	
Wasser und Verlust . .	32,60	„	

Bei der Rectification der drei ersten Producte erhielt man:

unter 160°	0,16	Vol.-Proc. des Theers an Oel
A. von 160 bis 210°	0,90	„ „ „ „ „
B. „ 210 „ 220°	2,04	„ „ „ „ „
C. „ 220 „ 230°	15,50	„ „ „ „ „
bis zum anfangenden Erstarren der Oele	6,96	„ „ „ „ „
weiches Paraffin	2,76	„ „ „ „ „

Die Oele A. B. C. waren hellgelb, dunkelten aber beim Stehen nach. Es waren auch etwas Phenole da; Carbolsäure konnte jedoch nicht abgeschieden

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 9 u. 64.

werden. Naphtalin und Anthracen fehlten ganz, Benzol fast ganz. An Paraffin ließen sich 6,7 Proc. des Theeres abscheiden.

Mithin ist der Sutherland-Generatortheer ganz verschieden von Gastheer, und ähnlicher dem Jameson-Theer, aber noch unreiner; ohne Umdestilliren könnte er kaum zum Kreosotiren verwendet werden.

L. Mond hat verschiedene Patente zur Abscheidung von Theer und Ammoniak aus Generatorgas entnommen (E. P. 3821 und 3923 von 1883, 12440 von 1893 und 8973 von 1885); aber da dabei das Hauptgewicht auf das Ammoniak gelegt wird und der Theer vermuthlich von dem aus dem Sutherland-Generator nicht sehr verschieden sein wird (auf niedrige Temperatur wird ausdrücklich Gewicht gelegt), so werden wir das Verfahren im zweiten Bande behandeln.

Abgesehen von den wirklich genommenen Patenten sind auch anderweitige Versuche gemacht worden, um Nebenproducte aus Generatorgasen zu gewinnen, aber stets ohne ökonomischen Erfolg. Nach einer privaten Mittheilung hat die Untersuchung eines Generatortheers, der nicht aus Sutherland's Generator stammte, erwiesen, daß eine verhältnißmäßig große Menge Anthracen zugegen war, aber leider zugleich so viel Paraffin, daß man unmöglich das Anthracen fabrikmäßig zu Chinon oxydiren könnte, während andererseits das Paraffin trotz aller Reinigungsversuche hartnäckig etwas Anthracen zurückhielt, und mithin beide Substanzen gegenseitig ihren Werth aufhoben. Vergl. über diesen Gegenstand auch Stahl und Eisen 1895, S. 464.

D. Theer und Ammoniak aus Hohofengasen.

Die meisten Hohöfen werden mit Koks gespeist und aus ihren Gichtgasen können wir unmöglich Theer und Ammoniak zu gewinnen hoffen. Anders steht es bei den mit Steinkohlen gespeisten Oefen, wo der oberste Theil des Schachtes gewissermaßen ein Verkokungsraum ist. Dieser Fall besteht in West-Schottland, wo sehr große Lager von „Splintkohle“ [1]) vorkommen. Diese Kohle eignet sich sehr gut zum Hohofenbetrieb, da gewisse Arten derselben beim Koken nur wenig zusammenbacken und nicht decrepitiren. Schottische Splintkohle enthält durchschnittlich 40 Proc. flüchtige Bestandtheile, wovon 28 bis 35 Proc. Theer und Gas bilden, und giebt etwa 50 bis 55 Proc. aschenfreien Koks („fixed carbon“). Würde ihr Durchschnittsgehalt an Stickstoff (1,35 Proc.) sämmtlich als Ammoniak abgegeben, so würde dies 6,36 Proc. schwefelsaures Ammoniak vom Gewicht der Kohle ergeben, aber im Hohofen werden nur 17 bis 20 Proc. des Stickstoffs der Kohle in Ammoniak umgewandelt. Schon 1845 empfahlen Bunsen und Playfair die Gewinnung des Ammoniaks aus Hohofengasen und berechneten, daß der Ofen zu Alfreton $9^1/_2$ kg pro Tonne ergeben würde. W. Jones macht folgende Rechnung für die schottischen Hohöfen: Jede Tonne

[1]) W. Jones, Proc. Iron and Steel Ind. 1885; Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 737; hier finden sich auch Analysen solcher Kohlen.

Kohle ergiebt durchschnittlich 16 Proc. ihres Stickstoffs als Ammoniak, d. i. = 10,3 kg schwefelsaures Ammoniak und 54 bis 100 kg Theer, zum Theil in Dampfform bei der Temperatur der Gase an der Gicht, zum Theil mechanisch suspendirt. Außerdem ist noch eine große Menge Flugstaub vorhanden, der zuerst entfernt werden muß. Jeder Tonne Kohle entspricht ein Gasvolum von 3500 cbm bei 15,5°, oder bei 260° (die wirkliche Temperatur der Gichtgase schwankt zwischen 204° und 343°) von über 6500 cbm, wozu noch 135 bis 140 kg Wasser in Form von Dampf pro Tonne Kohlen kommen. Dieses Gasvolum ist dreizehnmal so groß wie das bei der Darstellung von Leuchtgas in Retorten aus einer Tonne Kohlen erhaltene.

Aus diesem enormen Volumen von Gichtgasen sollen nun Theer und Ammoniak verdichtet werden. Die Erfahrung zeigt, daß dies am besten angeht, wenn man äußeren Druck auf das Gas wirken läßt. Ansaugen der Gase oder Druck nach innen kann nicht nur zu schlimmen Explosionen führen, sondern verringert auch das Ausbringen an Ammoniak, weil Luft eindringt und Ammoniak verbrennt. Der Theer läßt sich aus diesen Gasen nur schwer auswaschen, in Folge seiner physikalischen Beschaffenheit und seiner Suspension in einem so großen Gasvolum. Kühlen und Waschen wirkt hier lange nicht so gut, wie heftige mechanische Einwirkung, z. B. Schlagen mit Wasser und dergleichen.

Die Mengen von Theer und Ammoniak, welche diese Industrie dem Markte zuführt, sind keine geringen. Bei einem Consum der schottischen Hohöfen an Kohle von jährlich 2 500 000 t beträgt die Production an schwefelsaurem Ammoniak 28 250 t, wenn man das Ausbringen an diesem pro Tonne mit 11,3 kg annimmt [1]).

Man kann die Methoden zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus Hohöfen wie folgt eintheilen:

I. Beruhend auf Condensation oder Abkühlung.
   a. Verfahren von Alexander und McCosh (Gartsherrie-Verfahren);
   b. „ „ Dempster (Engl. P. 11 250, 1884);
   c. „ „ Henderson.

II. Beruhend auf der Anwendung von Säuren, ohne Abkühlung.
   a. Verfahren von Neilson, oder Summerlie-Proceß (Engl. P. 440, 1882);
   b. „ „ Addie, oder Langloan-Proceß (Engl. P. 4758, 1882);
   c. „ „ Chapman (Engl. P. 6406, 1884);
   d. „ „ Main und Galbraith (Engl. P. 10 448, 1884).

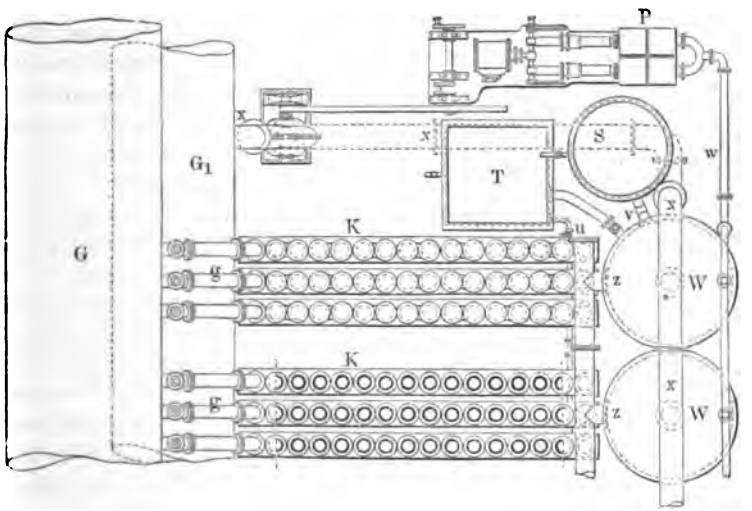
Die meisten dieser Verfahren streben vorzugsweise oder auch ganz und gar nur nach Gewinnung von Ammoniak, und sollen daher erst bei diesem behandelt werden; hier werden wir nur das wichtigste Verfahren beschreiben, durch das man Theer oder Oel aus Hohofengasen erhalten kann.

Der Gartsherrie-Proceß (Patente von Alexander und McCosh, Engl. P. 4117, 1879; 1433, 1880; 3785, 1881) wird durch Fig. 26 u. 27

[1]) Stahl und Eisen 1896, S. 383.

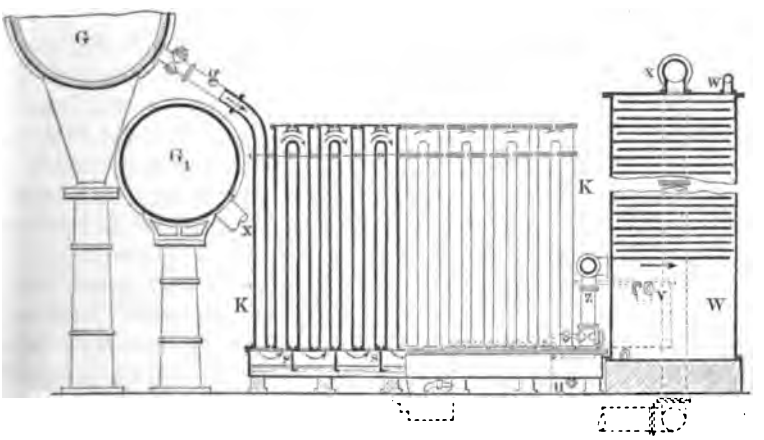
erläutert. Die Gase werden aus dem Hohofen durch das Hauptrohr *G* abgeleitet, und gehen durch eine, der Temperatur und dem Volumen der Gase entsprechende Zahl Röhren *g* in die Kühler *K*, bestehend aus einer Batterie von senkrechten Röhren, abwechselnd oben und unten mit einander ver-

Fig. 26.



bunden, so daß die Gase den durch Pfeile bezeichneten Weg nehmen müssen und durch Luft gekühlt werden. Das die unteren Rohrenden verbindende Rohr dient

Fig. 27.



auch zum Sammeln des Theers und Ammoniakwassers, welches durch den Ueberlauf *u* in den Behälter *T* abläuft. Diese Einrichtung ist, wie man sieht, derjenigen der Gasfabriken nachgeahmt. Die Gase gehen durch *z* in die Wascher *W*, die mit gelochten Zwischenwänden aus Holz und Eisen versehen sind, welche

einen offenen Raum an abwechselnden Seiten des Waschers haben. Ein Strom Wasser läuft aus *W* darüber, und der durch das Wasser und die Stöße gegen die Zwischenwände condensirte Theer und das Ammoniakwasser laufen aus *W* nach *T* und *S* ab. Die sich in *S* ansammelnde wässerige Flüssigkeit wird durch *P* auf die Höhe der Wascher gepumpt und durch Wiedergebrauch mit Ammoniak angereichert. Die gekühlten und gewaschenen Gase gehen durch *x* nach dem zweiten Hauptrohr *G*, um in beliebiger Weise verwendet zu werden. Wenn man nur den Flugstaub entfernen will, so kann man die Waschthürme weglassen, muß dann aber die Gase vor ihrem Eintritt in die Kühlröhren anfeuchten, wofür ein besonderer Apparat von Belani[1]) construirt worden ist. Alexander[2]) hat auch andere sehr gut wirkende Kühl- und Waschräume construirt, welche eine enorme, durch Wasser und Luft gekühlte Oberfläche darbieten.

Neuere Patente über Gewinnung von Ammoniak und Theer aus Hohöfen sind entnommen von Mackay (Engl. P. 14 060, 1889), Coltneß Iron Co. (Engl. P. 17 673, 1889) und Imray (Engl. P. 10 589, 1894).

Die Verwerthung der Hohofengase in Schottland wird eingehend geschildert in „Transactions of the Institution of Engineers and Shipbuilders in Scotland“ 1896, Heft 25, denen wir[3]) folgende Angaben entnehmen: Bei einer Anlage zur Verarbeitung der Gase von vier Hohöfen beträgt die in 24 Stunden gelieferte Gasmenge über eine Million Cubikmeter. Das die Gase aufnehmende Sammelrohr hat einen Durchmesser von 2,5 m und steht mit mehreren Exhaustoren in Verbindung, welche dieselben ansaugen. Um die Temperatur der Gase möglichst zu schützen, hat man die Rohre innen mit einem Futter von feuerfesten Steinen ausgekleidet, welches zugleich auch die eisernen Rohre vor der Zerstörung durch die Hitze bewahrt. Das Sammelrohr mündet zunächst in den sogenannten „Theerwascher“, einen großen, viereckigen Raum, dessen Boden nach den Seitenwänden zu geneigt ist, und der durch Querwände in einzelne Abtheilungen gebracht wird. Diese Wände haben unten ausgezackte Kanten, welche in flüssigen Theer eintauchen, und das Gas zwingen, sich durch sie einen Weg durch den Theer zu suchen. Durch die Zacken wird der Gasstrom möglichst vertheilt, wodurch eine innige Berührung zwischen Theer und Gas stattfindet und gleichzeitig eine vollständige Abscheidung der Theertheilchen aus dem letzteren und durch die hohe Temperatur des Gases eine Entwässerung des Theers bewirkt wird. Von Zeit zu Zeit wird der auf dem Boden des Theerwaschers sich ausscheidende Theer in ein Theerreservoir abgelassen.

Mit einer Temperatur von etwa 55° verlassen die Gase diesen Apparat, um zur Vollendung der Abkühlung dem sogenannten „Condenser“ zugeführt zu werden, welcher aus acht Abtheilungen besteht, von denen jede mit einem System von 18 Paar Röhren von 16,5 m Höhe und 0,5 m Durchmesser ausgestattet ist. Die Anordnung derselben ist so getroffen, daß das Gas darin abwechselnd auf- und absteigt, bis es aus dem letzten Röhrenpaar mit einer Temperatur von ungefähr 22° austritt. Bei heißem Wetter unterstützt man die Abkühlung durch Auf-

[1]) Dingler's Journ. 254, 257. — [2]) Ebendas. — [3]) Nach Wagner-Fischer's Jahresber. 1896, S. 133.

spritzen von kaltem Wasser gegen den oberen Theil der Röhre, welches an dieser abfließt und sie durch Verdunsten abkühlt. Die in dem „Condenser“ sich ausscheidenden Condensationsproducte, Theer und Ammoniakwasser, gelangen in einen sogenannten „Separator“, in welchem sie zur Ruhe kommen und sich nach dem specifischen Gewicht scheiden.

Nach dem Condenser passiren die Gase einen ähnlichen „Wascher“, wie er vorher beschrieben wurde, der 18,3 m lang, 3,8 m breit und 2,1 m hoch ist, aber als Waschflüssigkeit anstatt Theer Ammoniakwasser enthält, welches sich mit Ammoniak aus den Gasen so anreichert, daß es zur Verarbeitung auf schwefelsaures Ammoniak geeignet ist, während der hier sich noch abscheidende Theer zur Speisung des ersterwähnten „Theerwaschers“ Verwendung findet. Hinter diesem letzten Wascher sind die erwähnten (drei Stück) Exhaustoren aufgestellt, von denen jeder eine stündliche Leistung von 25 000 cbm hat. Auf dem Gehäuse derselben zeigen Manometer den jeweiligen Druck des Gases in den einzelnen Apparaten an, welche sich somit genau controliren lassen. Die Exhaustoren, welche seither das Gas durch die beschriebenen Wascher hindurch gesaugt haben, pressen dasselbe schließlich noch durch einen ähnlich construirten Wascher, welcher Wasser als Sperrflüssigkeit enthält und die letzten Reste Ammoniak und Theer aufnimmt. Die hier erhaltenen Waschflüssigkeiten dienen zum Speisen der ersterwähnten Apparate. Das gereinigte Gas wird nun erst den Dampfkesseln und Winderhitzern zugeführt, um unter diesen verbrannt zu werden und so zur Heizung zu dienen.

Der im Tiefbehälter angesammelte Theer wird durch Pumpen in Hochreservoirs übergeführt, von wo er direct in die zur Destillation dienenden Blasen abgelassen werden kann, welche mit den gereinigten Gasen geheizt werden; das Ammoniakwasser wird in continuirliche Colonnenapparate gepumpt, in welchen es von oben nach unten einem Dampfstrom, der gleichfalls aus Koksofengasen erzeugt wird, entgegen fließt. Aus der obersten Abtheilung der Colonne wird das Ammoniakgas in mit Blei ausgeschlagene und mit Schwefelsäure beschickte Gefäße abgeleitet, in welchen die Bildung von schwefelsaurem Ammoniak erfolgt.

Auf jede Tonne in den Ofen eingesetzte Kohlen werden erhalten: 31,8 Liter Theeröl, 39 kg Theerpech und 11,3 kg schwefelsaures Ammoniak. Mit dem gereinigten Gase ist man im Stande, so viel Dampf zu erzeugen, als zum Betrieb der Gebläsemaschinen erforderlich ist und kann dabei noch in einem Theil der Winderhitzer den Gebläsewind auf eine hohe Temperatur bringen. In dem angeführten Beispiele einer an vier Hohöfen angeschlossenen Condensationseinrichtung heizt das Gas 17 große Hochdruckdampfkessel, bedient drei Regenerativ-Winderhitzer und reicht außerdem noch aus zur Destillation des gewonnenen Theers und zum Verdampfen eines Theils der Abwässer der Ammoniakdestillirapparate.

In der Versammlung des „Iron and Steel Institut“ vom 5. und 6. Mai 1898 berichtete Riley, daß man im Durchschnitt aus 1 t Kohle 3680 cbm Gas gewinne, wozu 0,728 kg Kohle pro Pferdekraftstunde erforderlich sind. Die Nebenproducte der Reinigung entsprechen 20 Proc. des Kohlenpreises.

Das Gas eignet sich, wie auch Mond bestätigte, vollkommen zum Betriebe von Gasmotoren, welche mit einer Leistung bis zu 250 Pferdekräften in bestem Betriebe sich befinden, wobei eine Kraftgewinnung von etwa 45 Proc. gegenüber der Verbrennung unter einem Dampfkessel zu erzielen ist. Nach Riley kann diese Ausnutzung der Hohofengase zu einem bedeutenden Gewinn bei der Eisenfabrikation führen; die Einrichtungskosten seien zwar ziemlich hohe, amortisirten sich aber schnell.

In Schottland waren 1891 von 77 Hohöfen [1]), die allein eine für Gewinnung von Theer und Ammoniak passende Kohle verwenden, 57 mit Anlagen zur Gewinnung derselben eingerichtet. Während die Baukosten eines Hohofens mittlerer Größe, einschließlich Gebläse, sich auf 7800 Pfd. Sterl. stellen, kosten die Condensationseinrichtungen allein schon mehr als diese Summe. Die Gesammtkosten der Condensationseinrichtungen der erwähnten 57 schottischen Hohöfen belaufen sich auf 444 600 Pfd. Sterl. In England hat nur ein Werk mit drei Oefen derartige Einrichtungen, welche pro Ofen 12000 Pfd. Sterl., also noch bedeutend mehr, kosten. Es sind somit der Ausbreitung dieser Nebenindustrie immerhin gewisse Grenzen gesteckt.

Unter den vielen Versuchen und Vorschlägen, den Ammoniak- und Theergehalt der Hohofengase nutzbar zu machen, dürfte die nachstehend kurz beschriebene Methode [2]), wie sie bei einem englischen Hohofenwerke nunmehr seit einiger Zeit mit gutem Erfolge in Anwendung ist, von Interesse sein, nach welcher das Ammoniak als schwefelsaures Salz, die übrigen Producte als Theer gewonnen werden. Zu dem Zwecke ist neben den Hohöfen ein etwa 5 m hoher Schachtofen aufgebaut, der mit Pyrit beschickt wird, dessen Schwefelgehalt gegen 50 Proc. beträgt, durch eingeblasene Luft wird die durch ein Feuer eingeleitete Verbrennung des Schwefels unterhalten und gelangt die so mit schwefliger Säure geschwängerte Luft in ein Abzugsrohr, welches seitlich in die dem Hohofen aufgesetzte, die Hohofengase ableitende Esse mündet. Die inzwischen zu Schwefelsäure gewordene schweflige Säure verbindet sich hier mit dem Ammoniak und werden die heißen Gase nunmehr einem Thurme zugeführt, in dessen Spitze die Esse mündet und welcher innen durch quer eingelegte, von herabrieselndem Wasser benetzte Platten eine große Oberfläche gegeben ist, so daß die eintretenden Gase ihre Wärme und löslichen Bestandtheile an das Wasser abgeben. Die so erhaltene Lauge fließt schließlich in ein unter dem Thurme befindliches Bassin, wird durch Pumpen wieder hochgehoben und durchläuft den Thurm so oft, bis sie die genügende Concentration bekommen hat. Alsdann der Ruhe überlassen, setzt sich der Theer unten ab und wird durch einen Hahn abgelassen, die Lösung von schwefelsaurem Ammoniak aber weiter auf Salmiak oder Ammoniakflüssigkeit verarbeitet; jede Charge bis zur Concentration der Lauge dauert acht bis neun Stunden und ergiebt die Anlage eine Ausbeute, welche neben der Deckung der Anlagekosten noch einen erheblichen Gewinn abwirft.

---

[1]) Alkali Reports 1891, p. 13. — [2]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Maschinenindustrie 1895, S. 172.

Der aus Hohofengas gewonnene Theer ist zu verschiedenen Malen von Watson Smith[1]) untersucht worden. Sein spec. Gewicht ist 0,954; bei der Destillation ergab er:

		Vol.-Proc.	Gew.-Proc.	Spec. Gew.
Unter 230°	Wasser	30,60	32,3	1,007
	Oel	2,91	2,8	0,899
Von 230 bis 300°		6,97	7,1	0,971
Von 300° bis zum anfangenden Erstarren des Oels		13,02	13,5	0,994
Erstarrende Oele (weiches Paraffin)		16,75	17,3	0,987
Koks		—	21,5	—
Verlust		—	5,5	—

Die Oele waren ganz durchsichtig; die niedriger siedenden, leichteren Fractionen hatten bernsteingelbe, die höher siedenden eine dem Portwein ähnliche Farbe. Nach ein oder zwei Tagen Stehens hatten sie alle stark nachgedunkelt, besonders die hoch siedenden, welche stark grün fluoresciren. Weitere Prüfung zeigte, daß gar kein Naphtalin und Anthracen vorhanden waren; auch benzolähnliche Körper sind nicht erwähnt. Etwa 0,54 Proc. des Theeres konnte an weichem Paraffin erhalten werden; ferner viel Phenole, darunter wirkliche Carbolsäure. Durch auf einander folgende Behandlungen mit Natronlauge und Schwefelsäure lieferten die dem Carbolöl und Schweröl des gewöhnlichen Steinkohlentheers entsprechenden Destillate 23,1 Vol.-Proc. des Theers an Phenolen und 11,09 Vol.-Proc. an basischen Substanzen. Diese große Menge Phenole, welche die aus gewöhnlichem Gastheer erhältliche Menge weitaus übersteigt, spricht zu Gunsten der Ansicht von K. E. Schulze[2]), wonach wenigstens ein bedeutender Theil der aromatischen Theer-Kohlenwasserstoffe durch die Spaltung von zuerst gebildeten Phenolen bei höherer Temperatur in Kohlenwasserstoffe und die Elemente des Wassers erhalten würde. Da Hohofentheer, vermöge seiner Bildung im obersten Theile des Ofens und nach Ausweis seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften, augenscheinlich das Product einer niedrigeren Temperatur als Gasretortentheer oder Theer von geschlossenen Koksöfen, wie Carvès' und Otto's, ist, so könnte man von vornherein erwarten, daß er eine intermediäre Mischung ist und die Phenole noch in größerer Menge enthält. Aber andererseits enthält er doch nur wenig wirkliche Carbolsäure ($C_6H_5.OH$) und Kresole ($C_6H_4.CH_3.OH$), viel weniger als Gasretortentheer, wonach Schulze's Theorie kaum auf die Bildung von Benzol selbst ausgedehnt werden dürfte. Die Zersetzung der höher siedenden Phenole des Hohofentheers durch Erhitzen mit Zinkstaub oder Eisenfeile ergab viel Xylol und erwies die ursprüngliche Gegenwart von Metaxylenol, $C_6H_3(CH_3)_2.OH$, was mit Schulze's Theorie stimmt. Die noch höher siedenden Fractionen ergaben bei ähnlicher Behandlung die Anwesenheit von Pseudocumenol, $C_6H_2(CH_3)_3.OH$, und von Naphtolen, $C_{10}H_7.OH$. Natürlich können auch noch andere Phenole

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 495; Journ. Chem. Ind. 49, p. 17. — [2]) Annalen 227, S. 143.

und Phenoläther zugegen sein. Zu ähnlichen Resultaten gelangte Allen, der gleichfalls den Hohofentheer untersucht hat.

Jedenfalls ist Hohofentheer ganz und gar verschieden von gewöhnlichem Gastheer und kann nicht zu denselben Zwecken verwendet werden. Man müßte ihn umdestilliren, wobei er gute Kreosotöle und mittelmäßige Schmieröle ergeben würde.

Die Erzeugung von Hohofenkreosot in Schottland hat übrigens jetzt große Dimensionen angenommen. Dasselbe dient zum Imprägniren von Holz, und namentlich auch für das Lucigenlicht (s. später im Capitel Schweröl) und ähnliche Zwecke; auch zur Verbrennung als Heizmittel. Die darin enthaltenen Phenole (25 bis 35 Proc. gegenüber 5 bis 10 Proc. im Gastheer-Schweröl) sind allerdings ganz verschieden von den im Gastheer enthaltenen, und ähneln mehr denjenigen aus Holz- und Braunkohlentheer und Schieferöl. Sie werden jetzt unter dem Namen „Neosot" als Antisepticum verkauft und sollen in dieser Beziehung dem rohen Kresol („flüssiger Carbolsäure") gleichstehen, bei weit weniger ätzenden Eigenschaften [1]) (vergl. unten bei „Carbolsäurepräparate"). Eine weitere Untersuchung dieser Theere von Watson Smith [2]) bestätigt das oben Gesagte. Der Theer von den Gartsherrie-Hohöfen ist etwas leichter als Wasser; er enthält viel Paraffine, während Anthracen nicht nachzuweisen, vielleicht aber nur durch die Paraffine verdeckt war. Sehr groß ist die Menge der Phenole; neben Phenol findet sich Metakresol, Metaxylenol, Pseudocumenol und Naphtole. Von Kohlenwasserstoffen war Toluol, Xylol (mit 70 Proc. Metaxylol), Pseudocumol, Mesitylen und ein wenig Naphtalin, Benzol dagegen nie nachzuweisen, ist aber vermuthlich in dem Gichtgase dampfförmig enthalten. Die basischen Bestandtheile des Theers ähneln denjenigen des Steinkohlentheers; unter denselben wurde Anilin nachgewiesen.

Auf die Verarbeitung des Theers aus Hohofengasen haben sich A. H. Allen und R. Angus [3]) ein engl. Patent (Nr. 11 689 vom 29. Aug. 1887) ertheilen lassen. Der Theer wird destillirt, die alkalilöslichen Bestandtheile des Destillats extrahirt und die Lösung mit Kohlensäure aus Ofengasen gefällt. Durch wiederholte Lösung und Fällung bezweckt man eine fractionirte Reinigung, der man noch eine fractionirte Destillation folgen läßt. Die flüchtigeren Producte dienen zu Desinfections-, die hochsiedenden zu Holzconservirungszwecken. Die Kohlenwasserstoffe werden auf Leuchtöl, Schmieröl und Oelgas verarbeitet. Es ist nicht einzusehen, worin das Wesentliche dieser „Erfindung" besteht, das eine Patentirung als gerechtfertigt erscheinen lassen könnte.

E. Theer als Nebenproduct der Wassergaserzeugung.

Wir haben bereits im 1. Capitel (S. 17) darauf hingewiesen, daß auch bei der Erzeugung des Wassergases, die namentlich in Amerika, neuerdings aber auch in Europa zu hoher Ausbildung gelangt ist, Theer gewonnen werden kann. Thatsächlich werden denn auch heute in Amerika bei diesem Proceß als einziges Nebenproduct nicht unbeträchtliche Mengen sogen. Wassergastheers erzeugt und

[1]) Chemical Trade Journal 1887, p. 122. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 583. — [3]) Chem.-Ztg. 1889, S. 68.

in den Handel gebracht. Da dieses Product indessen bislang für den Gegenstand, der den Inhalt des vorliegenden Werkes bildet, ohne größere Bedeutung geblieben ist, können wir auf seine Erzeugung nur in aller Kürze eingehen.

Das Wassergas wird bekanntlich durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf geeignete Kohlen (Anthracit oder Kokes) in Schachtöfen dargestellt, die abwechselnd kalt (mittelst Wasserdampf) auf Wassergas und heiß (mit Luft) auf Kohlenoxyd, neuerdings auch auf Kohlendioxyd geblasen werden.

Es besteht wesentlich aus Wasserstoff und Kohlenoxyd, nebst geringen Mengen von Kohlensäure, leichten Kohlenwasserstoffen u. s. w. und kann daher das gewöhnliche Leuchtgas nur zu Heizzwecken mit Vortheil ersetzen, während es für Beleuchtungszwecke eine vorgängige Carburirung, die ja in Amerika mit seinen unermeßlichen Petroleumvorräthen billig zu stehen kommt, durchmachen muß. Diese Carburirung erfolgt entweder durch Einführung lichtgebender, leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in das fertige Gas, oder, wie es meistens geschieht, durch gleichzeitige Einführung von geeigneten Kohlenwasserstoffdämpfen mit Wassergas durch glühende Retorten. Dabei werden nach D. Douglas[1]) bei nicht zu hoher Temperatur des Ueberhitzers etwa 25 Proc. des Oels als Theer gewonnen, welcher noch häufig weglaufen gelassen wird, obgleich er sich recht gut verwerthen läßt.

Dieser Theer besteht indessen noch zur Hälfte aus Wasser, mit welchem er eine innige Emulsion bildet, die sich durch die gebräuchlichen Mittel nicht wie beim gewöhnlichen Steinkohlentheer trennen läßt. Douglas ist es nach vielen Versuchen gelungen, eine Scheidung zu erzielen; sein Verfahren besteht in der Hauptsache im Erhitzen des Theers im geschlossenen Kessel bei 10 Atm. Spannung. Er erhielt aus 100 Thln. Rohtheer 50 Thle. entwässerten Theer mit nur 1 Proc. Feuchtigkeit und 25 Thle. Wasser, während 25 Thle. Wasser im Laufe des Processes selbst verdampften. Der entwässerte Theer soll ein sehr gesuchtes Product sein; über seine Verwendung oder Verarbeitung macht Douglas keine näheren Angaben.

A. H. Elliot[2]) hat einen amerikanischen Wassergastheer, hauptsächlich mit Rücksicht auf das Ausbringen an Anthracen untersucht und folgendes Ergebniß erhalten:

Specifisches Gewicht 1,100.

400 ccm lieferten bei der fractionirten Destillation in Volumprocenten:

Fraction I von 80 bis 200°	9,2	$\frac{1}{3}$ Oel $\frac{2}{3}$ Wasser
Fraction II von 200 bis 270°	11,2 17,7	feste Masse Oel
Fraction III 270° bis Pechbildung	6,0 26,5	feste Masse Oel
Fraction IV	1,7 6,0	halbfeste Masse Oel
	78,3 Procent.	

[1]) Journal of Gaslighting 1891, 58, 1130. — [2]) Am. Chem. Journ. 1884, 6, 248.

Die feste Masse der Fraction II bestand in der Hauptsache aus Naphtalin und enthielt nur 0,82 Proc. Anthracen, entsprechend 0,09 Proc. vom Gewicht des Theers. Aus der III. Fraction konnten zusammen 2,33 Proc. Anthracen vom Gewicht des Theers gewonnen werden; der feste Antheil bildete eine grüngelbe Masse von 25,6 Proc. Anthracengehalt, während die Oele dieser Fraction nur einen Gehalt von 3 Proc. Reinanthracen aufwiesen. Die halbfeste Masse der letzten Fraction ergab 2 Proc. Reinanthracen und auch die Oele derselben zeigten noch einen Gehalt von 1,81 Proc. dieses werthvollen Kohlenwasserstoffs. Der Gesammtgehalt dieses Theers an Reinanthracen betrug mithin 2,63 Proc. seines Gewichts und übertrifft somit den des Steinkohlentheers um das Sechs- bis Zehnfache.

Ein Theer aus mit russischem Rohöl carburirtem Wassergas hatte nach Mathews und Goulden[1]) folgende Zusammensetzung:

Benzol	1,19	Proc.
Toluol	3,83	„
Leichte Paraffine	8,51	„
Solvent-Naphta	17,96	„
Phenole	Spur	
Mittelöle	29,44	„
Kreosotöl	24,26	„
Naphtalin	1,28	„
Anthracen roh	0,93	„
Koks	9,80	„
	97,20	Proc.

Auch in diesem Falle ist der Gehalt an Anthracen gegenüber dem gewöhnlichen Gastheer sehr hoch zu nennen.

Trotz dieses enormen Gehaltes an Anthracen scheint der Wassergastheer indessen doch für die Zwecke der Theerdestillation wenig werthvoll zu sein. Nach freundlichen Privatmittheilungen des Herrn S. B. Boulton enthält dieser Theer, der gegenwärtig in London vielfach dem gewöhnlichen Theer beigemischt wird, Paraffine, welche diesen verschlechtern und die Anthracengewinnung durch die Unverkäuflichkeit des Products unrentabel machen, was auch aus vorstehender Analyse hervorgeht; daher verlangen die Käufer des gewöhnlichen Gastheers, daß diesem kein Wassergastheer beigemischt sein darf.

F. Erzeugung von dem Steinkohlentheer ähnlichen Gemischen durch Zersetzung gewisser Dämpfe bei hohen Temperaturen. (Oelgasproceß.)

Die Zersetzung von im Wesentlichen zu den Fettkörpern gehörigen Verbindungen vermittelst Leitens ihrer Dämpfe durch glühende Röhren ist namentlich von Berthelot (1867) und außerdem von verschiedenen anderen Chemikern studirt und dabei die Bildung aromatischer Verbindungen beob-

[1]) Gas World 16, 625; Wagner-Fischer's Jahresbericht 1892, S. 77.

achtet worden. Schon lange vorher war die Darstellung von Leuchtgas, welches stets viele aromatische Substanzen enthält, durch Zersetzung von Oel oder Fett im Großen ausgeführt worden. Dieser Proceß, der sogen. Oelgasproceß[1]), nahm gleich wie die Steinkohlengasbeleuchtung in England seinen Ausgang, wo bereits 1814 John Taylor Oelgas herstellte und ein Patent auf sein Verfahren erhielt. In Deutschland entstand die erste Oelgasfabrik 1828 in Frankfurt a. M., wo Knobloch und Schiele die ersten praktischen Versuche mit Oelgas angestellt hatten. Allein diese, wie eine Anzahl anderer, derartiger Anstalten wurden bald durch Steinkohlengasanstalten verdrängt, weil der Bedarf an Rohmaterial zu schwer zu beschaffen und dies auch der Steinkohle gegenüber zu theuer war. Nicht anders erging es anderen Oelgasanstalten, die in den fünfziger Jahren entstanden waren und mit Oelen aus Reutlinger bituminösem Schiefer arbeiteten. Während in Amerika und England dieser Industriezweig rasch zu hoher Blüthe sich entfaltete, war dies in Deutschland erst möglich, als die sächsisch-thüringische Mineralölindustrie ein billiges und zugleich vorzügliches Rohmaterial für die Vergasung lieferte. In England brachte die schottische Leuchtschieferindustrie und in Amerika die sich rapid entwickelnde Petroleumgewinnung schon viel früher ein passendes Rohmaterial auf den Markt und gaben damit der Ausbreitung des neuen Verfahrens einen weiten Vorsprung. Besonders verdient gemacht um die Entwickelung der Oelgasindustrie in Deutschland haben sich dann in der Folge H. Hirzel, Riedinger, Hübner, Suckow, Küchler und Pintsch, welch' letzterer die Beleuchtung der Eisenbahnwagen mit comprimirtem Oelgas in Deutschland einführte. Die Anwendung des Oelgases zu diesem Zweck (transportables Gas), sowie zur Beleuchtung von Fabriken hat der Oelgasindustrie zu großer Ausbreitung verholfen; ein weiteres Gebiet scheint ihr in der Verwendung zum Aufbessern des Leuchtgases, sowie zum Carburiren des Wassergases noch bevorzustehen.

Wir dürfen die Ausführung des Oelgasprocesses als bekannt voraussetzen; wer sich näher über die Einzelheiten informiren will, sei auf das oben erwähnte Werk von Scheithauer verwiesen, welches den Gegenstand in eingehender, sachkundiger Weise behandelt und dem wir auch die folgenden Mittheilungen entnehmen. Als Material zur Herstellung von Oelgas werden gegenwärtig ausschließlich die aus den Schweeltheeren der Braunkohle und des Leuchtschiefers durch Destillation erhaltenen sogen. Gasöle, sowie Petroleumproducte verwendet. Die Anforderungen, die man an ein normales Gasöl stellt, sind nicht unbedingt festgelegt. Man legt im Handel mit sächs.-thür. Gasölen zwar ein specifisches Gewicht von 0,850 bis 0,900 bei einem Kreosotgehalt von höchstens 3 Volumprocenten und einer Siedegrenze von nicht unter 200° und bis 320° zu Grunde, doch kann man nur eine Vergasung selbst als maßgebende Untersuchung betrachten. Nach Hirzel sollen 100 kg Gasöl 60 cbm Gas mit einer Leuchtkraft von 7,5 deutschen Normalkerzen bei 35 Liter stündlichem Verbrauch geben.

---

[1]) Scheithauer, Die Fabrikation der Mineralöle ꝛc. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1895. S. 282.

Der Mechanismus der Oelgasbildung ist der, daß das in die glühende Retorte eingeführte Oel zunächst sich verflüchtigt und die Dämpfe alsdann an den heißen Wänden, sowie in dem hocherhitzten Retortenraume selbst sich in gasförmige Körper verwandeln. Ein Theil des Oels entgeht der Zersetzung und condensirt sich in der Vorlage, während ein anderer Theil sich unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle in aromatische Kohlenwasserstoffe verwandelt, welche gleichfalls in der Vorlage verdichtet werden. Dieses Product bildet den sogen. Oelgastheer. Nach Young[1]) finden bei diesem Vorgange zweierlei Wirkungen statt: Einmal wirkt die in dem Retortenraume herrschende strahlende Wärme auf die Oeldämpfe in der Weise ein, daß sie dieselben in einfache gesättigte Kohlenwasserstoffe und Olefine zerlegt; dann aber auch bewirkt die Berührung der Oeldämpfe mit den glühenden Retortenwänden einen Zerfall in aromatische Körper. Da der Gehalt des Gases an gasförmigen Olefinen hauptsächlich dessen Leuchtkraft bedingt, so ist zur rationellen Vergasung von Kohlenwasserstoffen das Vorhandensein eines größeren Raumes zur Ermöglichung der überwiegenden Einwirkung der strahlenden Hitze von wesentlicher Bedeutung und dies um so mehr, da ja die aromatischen, leicht flüchtigen Substanzen, wie Benzol, Toluol, die dem Gase zunächst gleichfalls eine hohe Leuchtkraft verleihen, sich beim Abkühlen und besonders beim Comprimiren größtentheils verdichten, wodurch die Leuchtkraft des Gases wieder bedeutend geschwächt wird. Man hat es demnach ganz in der Hand, ein an Benzol armes, aber an Olefinen reiches Gas, welches sich zur Beleuchtung oder Aufbesserung des Leuchtgases eignet, oder ein solches mit hohem Benzolgehalt, wie es zum Carburiren von Wassergas vortheilhaft ist, herzustellen und kann daher auf den Zweck, dem es dienen soll, schon im Voraus durch geeignete Wahl der Apparatur Rücksicht nehmen. Niemals darf indessen das Gasöl als solches direct auf die Retortenwand gelangen, sondern es muß in beiden Fällen vorerst in Dampf übergeführt werden. Diese Gesichtspunkte sind auch für die weiter unten zu beschreibenden Versuche zur Umwandlung fetter oder hochmolecularer Kohlenwasserstoffe in Benzol und aromatische Körper von Wichtigkeit.

Die Zusammensetzung des Oelgases ist wesentlich verschieden von der des Steinkohlengases, schwankt im Verhältniß seiner Leuchtkraft und ist abhängig von der Vergasungstemperatur des Oeles. Wir stellen nachstehend die Zusammensetzung des Oelgases derjenigen des Steinkohlengases gegenüber.

	Oelgas	Steinkohlengas
Kohlensäure	1,0	1,5
Sauerstoff	0,5	1,4
Schwere Kohlenwasserstoffe .	33,0	3,0
Kohlenoxyd	2,5	8,0
Wasserstoff	15,0	48,7
Methan	46,0	33,4
Stickstoff	2,0	4,0

[1]) Gas World 1893, 19, 123; Chem.-Ztg. 1893, Rep. S. 241; Journ. of Gaslighting 1893, II, p. 260.

Beim Comprimiren des Oelgases auf 10 bis 12 Atm. scheiden sich aus 100 cbm comprimirtem Gas durchschnittlich 6 bis 10 kg flüssiger Kohlenwasserstoffe aus, welche hauptsächlich aus Benzol, Toluol und flüssigen Kohlenwasserstoffen der Reihen $C_n H_{2n}$ und $C_n H_{2n-2}$ bestehen. Diese, Hydrocarbon genannte Flüssigkeit hat nach Bunte[1]) folgende Zusammensetzung:

Benzol	70 Proc.
Toluol	15 „
höhere aromat. Kohlenwasserstoffe . .	5 „
Homologe des Aethylens	10 „

Die Verarbeitung dieses Materials auf reines Benzol und Toluol haben wir schon an einer anderen Stelle besprochen.

Der eigentliche Oelgastheer, der bei dem besprochenen Verfahren in einer Menge von 30 bis 45 Proc. des angewandten Oeles entfällt, wird im Allgemeinen noch heute als ein lästiges Nebenproduct betrachtet. In Farbe und Geruch ist er dem Steinkohlentheer ähnlich, doch besitzt er nur ein spec. Gewicht von 0,95 bis 1,000 und ist viel dünnflüssiger als jener. Wesentlich unterscheidet er sich vom Steinkohlentheer durch seinen hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, der ihn für die Zwecke der Benzolgewinnung unbrauchbar macht. Eine eingehendere Untersuchung des Oelgastheers scheint bislang nicht vorzuliegen, dürfte indessen auch nur schwankende Resultate ergeben, da, wie wir gesehen haben, außer dem Rohmaterial, aus welchem er gewonnen wird, auch die Vergasungstemperatur, sowie die Art der Apparatur bei seiner Entstehung eine große Rolle spielen.

Scheithauer giebt folgende Siedeanalyse:

Anfang:	70 bis 110° C. bis 150° sieden . .	5 bis 10 Proc.
	150° „ „ 200° „ . . .	5 „ 10 „
	200° „ „ 250° „ . . .	20 „
	250° „ „ 300° „ . . .	20 „
	über 300° „ . . .	30 „
	Rückstand und Verlust . . .	10 „

Was die Zusammensetzung des Oelgastheers anbelangt, so zeigen die Untersuchungen von Scheithauer[2]), Pryce[3]), Macadam[4]), Lewes[5]) und Armstrong[6]), daß das bei dem üblichen Verfahren gewonnene Product geringe Mengen von Benzol, dagegen mehr Toluol und Homologe enthält. Besonders reich ist der Oelgastheer an Olefinen und Acetylenen und es treten bisweilen auch niedrig siedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, wenn auch in geringem Maße auf. An Naphtalin, welches sich besonders reichlich aus den Fractionen von 250 bis 300° ausscheidet, scheint er nicht unter 3 bis 4 Proc. zu enthalten. Der Gehalt an Anthracen ist sehr verschieden; zuweilen findet man Theere, die gänzlich frei davon sind, andere enthalten 0,06 bis 0,1 Proc.

---

[1]) Journ. für Gasbeleuchtung 1893, S. 442. — [2]) loc. cit. — [3]) Journ. f. Gasbel. 1893, S. 497. — [4]) Journ. of Gaslighting 1893, p. 400. — [5]) Ibid. 1893, p. 629. — [6]) Vergl. oben S. 49.

Der größte Gehalt wurde von Scheithauer unter etwa 30 Theerproben zu 0,65 Proc. bestimmt. Das als Oelgastheer gewonnene Anthracen scheint indessen nicht unbeträchtliche Mengen von Methylanthracenen zu enthalten; das daraus gewonnene Anthrachinon erscheint nur selten in den bekannten, charakteristischen Nadeln, sondern es zeigt sich sehr oft in der verfilzten Beschaffenheit, wie sie dem Anthrachinon aus Pechanthracenen, das bekanntlich stark methylhaltig ist, eigen ist. Ebenso wie der Steinkohlentheer enthält auch der Oelgastheer reichliche Mengen von suspendirtem Kohlenstoff, welchem er seine Farbe verdankt. Das Vorkommen von Phenolen und Basen im Oelgastheer ist nach der Natur des Rohproductes so gut wie ausgeschlossen.

Bei der Verarbeitung des Fettgastheers, die nur vereinzelt in größerem Maßstabe betrieben wird, gewinnt man eine leichte Naphta, die als Hydrocarbon zum Carburiren verwendet wird, eine mittlere Fraction, welche als sogenanntes „Putzöl" in den Handel kommt, und ein schweres Destillat, das häufig wieder zur Vergasung dient, in der Eisenindustrie aber auch vielfach als sogen. „Bohröl" Verwendung findet. Der Rückstand bildet eine goudronartige Masse, die in der Asphaltfabrikation als Surrogat für natürlichen Asphalt gerne gebraucht wird. Viel Oelgastheer wird in den Gasanstalten selbst entweder in Beimischung zum Brennmaterial oder direct in der Forsunka verbrannt. In vielen Fällen dürfte das letztere um so rationeller sein, als der Preis des Oelgastheers in der Regel ein niedrigerer ist, als der des Steinkohlentheers, eine Thatsache, die sich aus seiner, für die Darstellung aromatischer Substanzen ungünstigen Zusammensetzung zur Genüge erklärt.

Ein aus russischem Petroldestillat nach besonderem Verfahren von Dworkowitsch[1]) hergestellter Theer lieferte bei der Verarbeitung:

32,40	Proc.	Benzol
41,10	„	leichte Oele
0,14	„	Anthracen
11,00	„	Pech
11,00	„	Schmieröl.

Es ist gewiß ein eigenthümlicher Zufall, daß derjenige Bestandtheil des Steinkohlentheers, welcher dessen Verarbeitung auf dem Wege der Destillation wohl in erster Linie ermöglicht und rentabel gemacht hat, das Benzol, im Oelgastheer, beziehungsweise den Producten des Oelgasprocesses, zuerst aufgefunden worden ist. Aber obwohl die Entdeckung des Benzols selbst durch Faraday in der aus comprimirtem Oelgas condensirten Flüssigkeit schon 1825 geschehen war, so ist doch erst ganz neuerdings die Darstellung von dem Steinkohlentheer ähnlichen Substanzen, das heißt solchen, welche viel Benzol, Naphtalin und Anthracen enthalten, aus den schwersten Destillaten und Rückständen der Petroleumraffinerien und dergleichen vermittelst Durchleitens durch glühende Röhren in fabrikmäßigem Maßstabe versucht worden.

Genauere Versuche, wie weit sich diese Reaction praktisch verwerthen lasse, wurden angeregt durch eine Preisaufgabe des Berliner Vereins für Beförderung

[1]) Journ. of Gaslighting 1893, p. 1083; Scheithauer, loc. cit., p. 318.

des Gewerbefleißes (1877), worin die Nachweisung der Möglichkeit verlangt wurde, die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers vermittelst eines technisch ausführbaren Verfahrens in solche Kohlenwasserstoffe überzuführen, welche als Grundlage der Anilin- und Alizarinfarbenfabrikation dienen.

Liebermann und Burg[1]) fanden, daß die hochsiedenden, fast werthlosen Oele des Braunkohlentheers, das sogenannte Gasöl, beim Durchleiten durch glühende, mit porösen Körpern gefüllte Röhren unter reichlicher Gasbildung (56 bis 63 Proc.) in ein dem Steinkohlentheer ganz ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen übergehen, das ca. 4 Proc. Benzol und Toluol und 0,9 Proc. Rohanthracen enthalte. Petroleum und Vulcanöl geben neben viel Gas beträchtliche Mengen Benzol, aber fast kein Anthracen. Steinkohlentheeröle, von 140 bis 150° und von 160 bis 210° siedend, auf ähnliche Weise behandelt, erlitten einen viel geringeren Gewichtsverlust. Die quantitativen Resultate, welche sie erhielten, können, wie sie selbst zugeben, nicht maßgebend für die Verhältnisse im Großen sein, welche durch eigene Versuche ermittelt werden müßten. Aehnliche Resultate erhielten Salzmann und Wichelhaus[2]). Für den Holztheer wurde dasselbe von Atterberg[3]) bewiesen.

Eine ausführliche Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Letny[4]) her. Er untersuchte zunächst ein theeriges Condensat von der Gasbereitung aus schweren Petroleumrückständen (erhalten durch Einfließen derselben in glühende, mit Holz angefüllte Retorten), und fand es nach abermaligem Durchleiten durch die glühende Retorte dem Steinkohlentheer durchaus entsprechend; im Speciellen wies er darin Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren, neben unverändertem Petroleum, nach. Er versuchte dann das Durchleiten der Petroleumrückstände im Kleinen durch eine glühende eiserne, mit Holzkohlen gefüllte Röhre. Hierbei erhielt er 33,3 Proc. Gas und 66,6 Proc. Theer, in welchem viel Amylen, Benzol, Toluol, Xylol und außerdem höher siedende Oele, aber keine festen Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Das letztere schreibt Letny der verhältnißmäßig geringen Dicke der glühenden Kohlenschicht zu, durch welche die Petroleumdämpfe bei der Operation in kleinem Maßstabe gingen. Bei höherem Drucke entstehen noch mehr niedrig siedende Oele, aber im Ganzen weniger Theer und schlechtes Gas. Das Rohmaterial für diese Versuche ist als Rückstand von der Raffinirung des Petroleums von Baku in Süd-Rußland, und ebenso von derjenigen in Nord-Amerika massenhaft zu haben. Seitdem Beilstein und Kurbatoff gezeigt haben, daß dieses Petroleum hauptsächlich Wasserstoff-Additionsproducte der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe enthält, welche isomer, aber nicht identisch mit den Fettkörpern der Reihe $C_n H_{2n}$ sind, erklärt es sich leicht, wie so große Mengen von Benzol-Kohlenwasserstoffen durch die feurige Zersetzung jener Substanz erhalten werden konnten.

Im Jahre 1879 in Lunge's Laboratorium mit einem von ihm angegebenen Versuchsapparate in etwas größerem Maßstabe von einem Chemiker der Ragosin'schen Petroleumraffinerie angestellte Versuche bestätigten in

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 723. — [2]) Ibid. 1878, S. 802 u. 1431. — [3]) Ibid. 1878, S. 1222. — [4]) Dingl. Journ. 229, 353.

vollem Maße die Thatsache, daß Benzol, Toluol, Naphtalin und Anthracen aus Petroleumrückständen in der beschriebenen Weise erhalten werden könnten. 1881 wurde in der That nach Mittheilungen von Rudnew[1]) in der Gasfabrik zu Kasan der bei der Darstellung von Leuchtgas aus Petroleum gewonnene Theer fabrikmäßig durch Destillation in gewöhnlicher Weise verarbeitet und ergab dabei 10 bis 12 Proc. Benzole (incl. Toluol) und bis 5 Proc. Naphtalin; später sollte auch das (stets vorhandene) Anthracen gewonnen werden. Bemerkenswerth ist, daß der Petroleumgastheer fast völlig frei von Phenolen war.

1882 wurde nach Liebermann[2]) die Verarbeitung der Petroleumrückstände in solcher Weise von den Gebrüdern Nobel in Baku fabrikmäßig ausgeführt. Das von ihnen gewonnene Anthracen war 25- bis 35 procentig und ergab zu Ludwigshafen ganz gutes Alizarin. Das Naphtalin war rein. Das Benzol, obwohl bei 80 bis 85° siedend, war unbrauchbar zur Darstellung von Nitrobenzol, da es zu viele Fett-Kohlenwasserstoffe enthielt; durch Ausfrieren bei —14° (was sich in Rußland im Winter leicht machen läßt), konnte man es aber gut reinigen, selbst wenn es 30 Proc. Verunreinigungen enthielt, und es ergab dann ein reines, bei 205° siedendes Nitrobenzol. Die Naphta-Rückstände, die man in rothglühende, eiserne, mit Bimsstein gefüllte Retorten einlaufen ließ, ergaben pro 1000 kg: 500 cbm Gas, verwendbar für Heizung und Beleuchtung, und 300 kg Theer mit 0,6 Proc. Rohanthracen und 17 Proc. Rohbenzol, das bei 120° siedete und nur 4 oder 5 Proc. reinem Benzol und Toluol entsprach.

1882 wurden zu Baku 200 000 t Naphtarückstände gewonnen, welche als Brennmaterial zur Heizung von Dampfbooten ꝛc. und zur Gasfabrikation in Rußland verkauft wurden; aber nur ein geringer Theil davon wurde auf Benzol und Anthracen verarbeitet. Die Anlagekosten dafür sind enorm hoch. Krämer fand, daß man mit Röhren von 13 bis 15 cm Weite und 2 bis 3 m Länge, von denen je zwei in einem Ofen lagen, in 24 Stunden nur 100 kg Rückstände verarbeiten konnte. Nach seiner Reinigungsmethode konnte er auf Oele mit 91, oder selbst 96 Proc. nitrirbarem Benzol kommen, während Liebermann's Methode ihm nur Oele mit 24 Proc. nitrirbarem Benzol ergab.

Neuere Angaben über die russischen Versuche zur Verwendung der Petroleumrückstände („Astatki" oder „Masud") zur Darstellung von Benzol, Naphtalin und Anthracen sind von B. Redwood gemacht worden[3]), nach seinen bei einem Besuche in Baku 1884 gemachten Beobachtungen. Er erwähnt einen von Nobel patentirten „Regenerativ-Cupolofen" und folgende damit erhaltene Resultate. Die erste Behandlung ergiebt 30 bis 40 Proc. Theer, welcher 15 bis 17 Proc. 50 proc. Benzol enthält. Durch eine zweite trockene Destillation der im Theer nach Abscheidung des Benzols verbleibenden Schweröle bekam man 70 Proc. Theer, welcher 7 bis 10 Proc. 50 proc. Benzol,

---

[1]) Dingl. Journ. 239, 72. — [2]) Ibid. 246, 429. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1875, p. 79.

16 Proc. Naphtalin, 2 bis 3 Proc. trockenes „Grünfett“ (oder 30 proc. Anthracen) und 24 Proc. Pech ergab. Auch erhält man dabei pro Cubikfuß Astatki 75 bis 100 Cubikfuß Gas mit einer fünfmal größeren Leuchtkraft als Steinkohlengas. Der Regenerativofen wird zuerst, natürlich mit Astatki, auf 1000° angeheizt und wenn er durch den Zersetzungsproceß des Astatki abgekühlt worden ist, so wird er in ähnlicher Weise wieder angeheizt, indem das im Ofen bleibende Gas und der darin angesetzte Koks als Brennstoff verwerthet werden. Man soll diesen Ofen ein Jahr ohne Reinigung benutzen können. Obwohl das Verfahren in ziemlich bedeutendem Maßstabe ausgeführt wurde, war es doch augenscheinlich damals noch nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen, und ist ohne Zweifel seit Redwood's Besuch in Folge der Preisänderungen eingestellt worden. In Engler's Reisebericht von 1885 ist nichts mehr davon erwähnt.

Damit waren indessen die Versuche zur Aromatisirung von Petroleumrückständen und ähnlichen Producten keineswegs eingeschlafen. F. Hlawaty[1]) (D. R.-P. 51 553) verfährt folgendermaßen. Stark überhitzter Wasserdampf wird in ein über 400° erhitztes Gemisch von Petroleumrückständen u. dergl. mit einem Drittel Sägemehl und einem Sechstel Aetzkalk geleitet. Die Dämpfe passiren dann glühende Röhren, welche mit Eisen oder Kohle angefüllt sind und werden bei ihrem Austritt aus denselben condensirt. Das Condensat ist reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen, während die uncondensirten Gase hauptsächlich aus Acetylenen bestehen, welche nach vorgängiger Passage einer aus Kalk, Eisenvitriol und Sägemehl bestehenden Reinigungsmasse abermals glühende, mit Bimsstein gefüllte Röhren durchstreichen, wonach sie gleichfalls ein aromatisches Condensat liefern, welches gleich wie das erstere auf bekannte Weise verarbeitet wird. Statt des Wasserdampfes kann man sich bei dem Verfahren mit Vortheil auch der überhitzten Dämpfe von Aethyl- oder Methylalkohol und Essigsäure bedienen.

Die Frage der Umwandlung der unter dem Namen „Masub“ bekannten Rückstände des russischen Petroleums hat de Boissieu[2]) einem eingehenderen Studium unterworfen. Im Gegensatze zu Schieferöl und amerikanischem Petroleum liefern diese Rückstände bei der trockenen Destillation beträchtliche Mengen (12 bis 15 Proc.) aromatischer Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeute an solchen würde nach seiner Meinung sicher noch größer sein, wenn man, statt die gasförmigen Producte nur in schwerem Oele zu condensiren, starke Kälte und Druck anwenden würde. Das hierbei erhaltene Rohbenzol zeigt folgende Siedepunkte:

82°	0 ccm	110°	84 ccm
90°	22 „	120°	91 „
95°	54 „	130°	95 „
100°	69 „	140°	96 „
	142° . . .	Rest	

und enthält 8,04 Proc. Benzol, 2,57 Proc. Toluol und 1,05 Proc. Xylole. Die aus Benzol und Toluol hergestellten Basen waren von vorzüglicher Beschaffenheit.

[1]) Chem. Ind. 1891, S. 69. — [2]) Chem.-Ztg. 1893, S. 70.

Neuerdings hat noch A. Nikiforow[1]) ein Verfahren zur Verarbeitung von Erdölrückständen (Engl. P. 10957, 1886. Russ. P. 290, 1894. D. R.-P. 85884, 1895) angegeben, das auf einer fractionirten Zersetzung durch hohe Hitzegrade unter gleichzeitiger Anwendung von Druck beruht. Die Rückstände werden zunächst in einer halbovalen, gußeisernen Retorte bei 515 bis 550° unter gewöhnlichem Drucke vergast. Der Zulauf in die Retorte wird so regulirt, daß in der Vorlage eine Temperatur von 200° herrscht, so daß sich in dieser nur höher siedende Producte condensiren können, welche entweder, wie die gleichzeitig auftretenden permanenten Gase, unter der Retorte verbrannt, oder nochmals zersetzt werden. Die unter 200° siedenden, flüssigen Antheile werden durch Schlangenkühler condensirt und in gewöhnlichen Theerblasen mit Dephlegmatoren destillirt. Die Fractionen bis 100°, bis 130°, bis 160°, bis 180° und bis 200° werden getrennt aufgefangen, während der Rückstand zum Theer aus der Retortenvorlage gelangt. Jede einzelne Fraction kommt nun in Retorten, wie sie zur Oelgasfabrikation gebräuchlich sind und von denen je zwei hinter einander angeordnet sind, wiederholt zur Zersetzung und zwar bei verschiedenen Temperaturen (für die leichteste Fraction bei 700°, für die schwerste bei 1200°) und einem durch Drosselung der Gase erzeugten Drucke von 2 Atm. Die Temperatur in der Vorlage wird auf 150 bis 200° gehalten, so daß sich darin die schwersten Bestandtheile des aromatischen Theers ansammeln. Die bei dieser Temperatur flüchtigen Bestandtheile werden nach ihrer Condensation einer fractionirten Destillation unterworfen und aus dem bis 120° übergehenden Antheile das Anilinbenzol gewonnen. Die Destillate bis 160°, 180° und 200° wandern in den Kreislauf zurück, während die über 200° siedenden Antheile auf Anthracen und Naphtalin verarbeitet werden. Der bei der ersten Vergasung in der Vorlage angesammelte Theer kann gleichfalls destillirt und die einzelnen Fractionen unter Druck, aber bei weit höherer Temperatur aromatisirt werden, liefert aber eine geringere Ausbeute an Benzolkohlenwasserstoffen, von welchen im Ganzen etwa 12 Proc. vom angewandten Rohmateriale bei diesem Processe gewonnen werden.

Von dem Gedanken ausgehend, die Oelgasfabrikation durch Erzeugung eines aromatischen Theers rentabler zu gestalten, hat endlich Dworkowitsch[2]) einen Apparat construirt, bei welchem er die früher von Young (S. 126) ausgesprochenen Ideen fructificirt. Der Apparat ist in der Ragosin'schen Fabrik bei Nischni-Nowgorod in Thätigkeit und erzeugt angeblich aus 100 kg Erdöl 40 kg 50procentiges Benzol. Nach Dworkowitsch erhält man aus 100 kg russischem Petroleum 46,7 cbm Gas von 60,3 Normalkerzen (bei 150 Liter stündlichem Verbrauche) und 37 Proc. Theer. Durch Destillation gewinnt man daraus:

32,4	Proc.	Benzol
41,1	„	leichtes Oel
0,14	„	Anthracen
11,00	„	Pech
11,00	„	Schmieröl

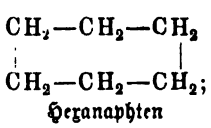
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, Ref., S. 248. — [2]) Journ. of Gaslighting 1893, II, p. 1083.

Erwähnt soll noch werden, daß Wisse und Schneller (Engl. P. 21 343 von 1892) die Spaltung dieser Kohlenwasserstoffe in einem elektrisch erhitzten Ofen vornehmen wollen. A. Seigle[1]) verwendet zum gleichen Zwecke ein überhitztes Bleibad.

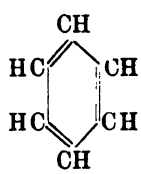
Alle diese Versuche und Patente, welche eine bessere Verwerthung der Petroleum- und ähnlicher Rückstände bezwecken, können indessen heute in der Technik kaum mehr als wissenschaftliches Interesse in Anspruch nehmen. Seit man gelernt hat, diese Rückstände durch geeignete Behandlung in werthvolle und gesuchte Schmieröle, sowie vorzügliche Asphalte überzuführen, kann der Versuch, sie in Steinkohlentheerproducte umzuwandeln, an denen, wie wir gesehen haben, kein Mangel ist, keine Aussicht auf Erfolg mehr haben. Ganz das Gleiche gilt auch für die Absichten von Dworkowitsch bezüglich der Oelgasfabrikation, denn es ist kaum anzunehmen, daß der Ausfall an Gas und Leuchtkraft durch den Werth des Benzols auf die Dauer gedeckt wird, dessen ohnehin schon niedriger Preis durch diese neue Quelle nur noch mehr gedrückt würde[2]).

Diese Verwerthung von Petroleumrückständen ist auch in Amerika versucht worden, und zwar von einem Chemiker, welcher etwas von den in Zürich angestellten Experimenten (S. 129) gesehen hatte; aber obwohl ein erhebliches Capital darauf verwendet wurde, so kam doch ein sehr kümmerliches Resultat heraus, entweder weil jener Chemiker nicht die nöthige praktische Erfahrung besaß, oder weil die amerikanischen Petroleumrückstände sich in dieser Beziehung nicht so günstig wie die kaukasischen verhalten.

Man hat die Ansicht ausgesprochen, daß die Aromatisirung von Petroleumrückständen u. dergl. auf die Zersetzung der darin anwesenden Naphtene zurückzuführen sei und besonders auf den nahen Zusammenhang des Hexanaphtens mit dem Benzol hingewiesen:



Hexanaphten



Benzol

Danach hinge der Erfolg hauptsächlich vom Mischungsverhältniß der Naphtene in den betreffenden Rückständen ab, das vielleicht in solchen aus amerikanischem Petroleum weniger günstig ist, als in jenen aus kaukasischem.

Allgemeine Bemerkungen über Steinkohlentheer verschiedener Herkunft.

Alle oben beschriebenen Varietäten von Steinkohlentheer, zu denen wir auch noch natürliche Vorkommen, wie die Rangoon-Naphta und in weiterem Sinne

[1]) D. R.-P. 94 846; Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 782; Wagner-Fischer's Jahresber. 1897, S. 576. — [2]) Vergl. Scheithauer, loc. cit. S. 318; Lewes, Journ. of Gaslighting 1893, II, p. 629; Chem. Ind. 1891, p. 69.

selbst Rohpetroleum rechnen können, bestehen im Wesentlichen, wenn auch nie ausschließlich, aus Kohlenwasserstoffen; aber diese gehören zu sehr verschiedenen Classen und die Glieder dieser Classen sind in sehr verschiedenen Verhältnissen zugegen. Bei einigen herrschen die „aromatischen“ Kohlenwasserstoffe, d. i. Benzolderivate im weitesten Sinne, ganz und gar vor, und diese Theere sind es, welche das Ausgangsmaterial für die Fabrikation von „Theerfarben“ liefern, nämlich Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Carbolsäure. In anderen Theeren finden wir aber, außer Phenolen höherer Ordnung, die Glieder der Paraffinreihe und anderer ihr nahe verwandter Reihen, wie die der Olefine, die alle zu den „Fettkörpern“ gehören. Einige dieser Theere enthalten Verbindungen, welche, obwohl sie isomer mit Paraffinen oder Olefinen sind, doch in Wirklichkeit aromatische Verbindungen, nämlich Wasserstoff-Additionsproducte, sind (vergl. nächstes Capitel); aber dies scheint keinen Unterschied in Beziehung auf die praktische Verwerthbarkeit solcher Theere zu machen, denn auch diese taugen nur zur Fabrikation von Brennöl, Schmieröl und festem Paraffin, sind aber werthlos für die Darstellung von Theerfarben.

In der Regel finden sich Glieder beider Reihen in gewissem Grade in allen Theeren, und dies ist eine Regel ohne Ausnahme, wenn wir die Phenole einschließen, welche ja „aromatische“ Verbindungen sind, und welche in keinem Theer zu fehlen scheinen. Die Theere, welche am meisten Benzol und dessen Derivate enthalten, sind am werthvollsten; selbst eine kleine Menge von fettem Kohlenwasserstoff vermindert ihren Werth für die Farbenfabrikation bedeutend, und eine größere Beimischung des letzteren kann sie ganz werthlos für diesen Zweck machen. Benzol, welches viel „nicht nitrirbare“ Oele enthält, wird von keinem Anilinfabrikanten angenommen, und paraffinhaltiges Anthracen wird in den Alizarinfabriken gefürchtet. Daher ist der praktische Werth einiger der Theerproductionsverfahren sehr problematisch, weil sie eine Mischung von aromatischen und fetten Verbindungen liefern, welche zu reich an den letzteren ist. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß gute und billige Fabrikationsmethoden aufgefunden werden können, um diese zwei Classen von Verbindungen zu trennen; aber bis dies verwirklicht ist, werden jene Verfahren keine Aussicht haben, die Concurrenz mit Gastheer und mit einigen Arten von Kokstheer zu bestehen.

Es ist natürlich eine wichtige Frage, welches die Bedingungen sind, unter denen die Bildung von aromatischen und diejenige von fetten Kohlenwasserstoffen zum Vorherrschen kommt. Wir haben früher (S. 30) gesehen, daß Temperaturunterschiede hiermit sehr viel zu thun haben; aber dies macht nicht alles aus. Ohne Zweifel ist die physikalische Beschaffenheit und die chemische Zusammensetzung der destillirten Kohle von großem Einfluß. Aeltere Fossilien geben mehr aromatische Kohlenwasserstoffe, jüngere mehr paraffinartige Körper und Phenole (S. 10). Aber auch wenn man dasselbe Material, Gaskohle oder Kokskohle, behandelt, so findet man große Verschiedenheiten je nach der Art, wie die Hitze angewendet wird. Um die mehr aromatischen, für Farbenfabrikation tauglichen Theere zu gewinnen, muß man eine intensivere Hitze auf eine relativ dünne Schicht von Kohle wirken lassen. Wird dies nicht beobachtet, so tritt eine allmälige,

trockene Destillation ein, bei der im Innern der die Wärme ziemlich schlecht leitenden Kohle oder in dem weniger intensiv erhitzten Theile der Retorte (des Ofens) zuerst wesentlich paraffinähnliche Producte überdestilliren, entsprechend der geringeren Hitze. Diese gelangen nach außen und werden so schnell aus dem Bereich der heißen Ofen- oder Retortenwände entfernt, daß in dem condensirten Producte die paraffinähnlichen Körper noch vorwalten.

Andererseits, wenn die Kohle in genügend dünner Schicht liegt, und auf allen Seiten der intensiven Hitze genügend ausgesetzt ist, so gruppiren sich die die Kohle zusammensetzenden Elemente bei dem Zerfallen der Grundsubstanz sofort zu den der hohen Temperatur entsprechenden Producten, nämlich den aromatischen Kohlenwasserstoffen und weniger complexen Phenolen. Wir haben hier keine allmälige, sondern eine plötzliche trockene Destillation.

Die Richtigkeit dieser Vorstellungen geht hervor aus der Form, der Erhitzungsart und der allgemeinen Anordnung von gewöhnlichen Gasretorten und von geschlossenen Koksöfen (Otto, Carvès ꝛc.) einerseits, und im Gegensatz dazu der Form des Bienenkorbofens mit Jameson-Apparat, wo die Kohle in einer dicken Masse auf der nicht erhitzten Ofensohle liegt, wobei auch die Seiten nicht erhitzt werden, und die Hitze nur auf die oberste Schicht der verkokenden Kohle wirkt. Bei anderen Formen von umgeänderten Bienenkorböfen wird die Sohle geheizt, aber die Kohle liegt auch hier in einer dicken Masse; es fehlen Seitencanäle, und würde man selbst versuchen, Canäle über dem Gewölbe anzulegen, so wäre doch zu viel Raum zwischen diesem und der Kohle. Hier werden also paraffinoide Theere gebildet werden (Watson Smith); ebenso, wegen der Aehnlichkeit der Bedingungen, in Gasgeneratoren und Hohöfen.

Bestimmung des Ausbringens von Theer und Ammoniak aus Kohle.

Es ist natürlich wünschenswerth, von vornherein zu wissen, wie viel Theer und Ammoniak eine neue Kohlenart liefern kann. Dies würde noch wichtiger sein, wenn jemals Theer und Ammoniak zu Hauptproducten der Kohlendestillation würden; aber wir haben gesehen, daß dieser Zustand, welcher vor einigen Jahren heranzunahen schien, wieder auf ferne Zukunft vertagt worden ist, und daß heutzutage die Quantität und Qualität des Gases und Koks unbedingt in erster Linie stehen.

Immerhin kommt es vor, daß Grubeneigenthümer oder Kohlenconsumenten sich über das Ausbringen an Nebenproducten aus irgend einer bestimmten Kohlenart aufzuklären wünschen. Bislang ist das einzige zuverlässige Mittel zu diesem Zwecke das, einige Wagenladungen der Kohle in denselben Retorten oder Oefen zu destilliren, wie sie zum gewöhnlichen Fabrikationsproceß dienen, und die Nebenproducte besonders aufzufangen. Wir haben über solche Versuchsarbeiten aus München und Paris früher berichtet (S. 38 und 39). Solche Versuche sind aber keineswegs leicht, einfach und billig anzustellen, und nur bei ganz besonderer Sorgfalt zuverlässig.

Es wäre daher sehr erwünscht, Versuche über das Ausbringen an Nebenproducten im Laboratoriumsmaßstabe anstellen zu können. Wir möchten jedoch anstatt einen Apparat oder Verfahren zu diesem Zwecke zu beschreiben, vielmehr die Schwierigkeiten solcher Laboratoriumsversuche hervorheben. Allermindestens sollte eine Versuchsretorte vorhanden sein, welche die Bedingungen der Fabrikation so genau wie möglich nachahmt, z. B. eine kleine gußeiserne *D*-Retorte, 45 cm lang und 15 cm hoch (inwendig), welche etwa 5 kg Kohle faßt, mit einem Mundstück, Deckel und Gasrohr ähnlich denen einer wirklichen Gasretorte. Selbst hier aber sind die Versuchsbedingungen ganz andere, als bei einer wirklichen Gasretorte, und wir müssen erwarten, eine ganz andere Quantität und ganz andere Qualität von Theer zu bekommen, als dieselbe Kohle in einer großen Chamotteretorte oder in einem Koksofen ergeben würde. Auch für das Ausbringen an Ammoniak giebt der Versuch im Kleinen keine Handhabe. Um so hoffnungsloser ist es, wenn Chemiker in noch kleineren Apparaten, wie gläsernen Verbrennungsröhren, Porcellanröhren oder Flintenläufen, arbeiten, wie es wirklich geschieht. S. Schmitz [1]) glaubt, daß man das Ausbringen an Ammoniak richtig taxiren könne, wenn man die durch Destillation von 10 bis 15 g Kohle in einem Verbrennungsrohr entwickelten Gase über rothglühenden, in der vorderen Hälfte des Rohres enthaltenen Koks leitet; aber hierbei ist es ungewiß, wie viel in dem Ammoniak von der destillirten Kohle, und wie viel von der Wirkung der Gase und Dämpfe auf den Koks herkommt, der ja stets Stickstoff enthält. Er läßt die Gase von verdünnter Schwefelsäure absorbiren, dampft mit Zusatz von Quecksilberoxyd auf ein kleines Volum ab und treibt das Ammoniak durch Aetznatron aus. Dieses Verfahren wird bestenfalls vergleichende Resultate für verschiedene Arten Kohle ergeben, kann aber sicher nicht beanspruchen, daß diese mit der Großpraxis übereinstimmen.

---

[1]) Stahl und Eisen 1886, S. 396.

Drittes Capitel.

Eigenschaften des Steinkohlentheers und seiner Bestandtheile.

Der Steinkohlentheer ist eine schwarze, schmierige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und mehr oder weniger dickflüssig. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,1 und 1,2; gewöhnlich nur zwischen 1,12 bis 1,15[1]. Londoner Theer hat jedoch im Durchschnitt 1,2, und kommt selbst bis auf 1,215; die aus den englischen Provinzen stammenden Theere sind leichter. Von Manchen wird ein Theer um so mehr geschätzt, je niedriger sein specifisches Gewicht ist. Jedenfalls kann dies nur gelten, wenn derselbe von reinen Steinkohlen herstammt; da aber gerade die aus Cannelkohlen, bituminösen Schiefern u. s. w erzeugten, mehr toluol- und paraffinhaltigen Theere erheblich leichter als die reinen Steinkohlentheere sind, so kann man sich auf jenes Kriterion durchaus nicht verlassen.

Der Steinkohlentheer ist ein äußerst complicirtes Gemenge von chemischen Verbindungen, welche zum Theil noch gar nicht isolirt sind. So wissen wir z. B. sehr wenig über die indifferenten Oele, welche zwischen den phenol- und naphtalinhaltigen und den anthracenhaltigen Destillaten auftreten, so bedeutend auch ihre Menge ist. Ebensowenig kennen wir schon alle Körper, welche im Rohanthracen enthalten sind, und noch viel weniger wissen wir von den Bestandtheilen des Peches.

Ob einige der Bestandtheile des Steinkohlentheers schon in der Kohle präformirt sind, und daher durch den gewöhnlichen Destillationsproceß nur zu Tage gefördert werden, ist eine offene Frage. Man kann kaum bezweifeln, daß die Steinkohle aromatische Körper enthält; die neuere Ansicht ist sogar die, daß sie ganz und gar aus solchen zusammengesetzt sei und gar keinen freien

[1]) Ganz unbegreiflich ist es, daß selbst bei Autoren wie Bolley, Wurtz, Girard und Delaire, Vincent u. A. die Angabe vorkommen kann, der Steinkohlentheer habe überhaupt oder auch nur bisweilen ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser. Ganz augenscheinlich liegt hier eine Verwechselung mit Braunkohlentheer und dergl. vor, und sind die betreffenden Citate ohne Kritik aus einem Buche in das andere hinübergewandert.

Kohlenstoff enthalte[1]). Aber es ist eine andere Frage, ob irgend welche dieser Körper bei der in den Gasretorten herrschenden Hitze unzersetzt flüchtig sind.

Der Theer enthält stickstoffhaltige Bestandtheile, vorwiegend von basischer Natur, in Folge des nie fehlenden Stickstoffgehalts der Kohle, und Schwefelverbindungen, die von dem in den Kohlen stets vorhandenen Schwefelkies und organischen Schwefelverbindungen abgeleitet sind.

E. Mills[2]) giebt die folgenden Analysen der Elementarzusammensetzung von Londoner und Schottischem Durchschnittstheer:

	London	Schottische Cannel
Kohlenstoff	77,53	85,33
Wasserstoff	6,33	7,33
Stickstoff	1,03	0,85
Schwefel	0,61	0,43
Sauerstoff	14,50	6,06
	100,00	100,00

Nach G. Kraemer[3]) zeigt der Theer aus deutschen Gasanstalten im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Benzol und Homologe, C_nH_{2n-6}	2,50	Proc.
Phenole und Homologe, $C_nH_{2n-7}.OH$	2,00	„
Pyridin- und Chinolinbasen, $C_nH_{2n-7}.N$	0,25	„
Naphtalin (Acenaphten), C_nH_{2n-12}	6,00	„
Schwere Oele, C_nH_n	20,00	„
Anthracen, Phenanthren, C_nH_{2n-8}	2,00	„
Asphalt (lösliche Bestandtheile des Pechs), $C_{2n}H_n$	38,00	„
Kohle (unlösliche Bestandtheile des Pechs), $C_{3n}H_n$	24,00	„
Wasser	4,00	„
Gase (Verlust bei der Destillation)	1,25	„

Da der Theer stets eine erhebliche Menge von Ammoniakwasser mechanisch beigemengt enthält, so müssen wir erwarten, sämmtliche Bestandtheile des letzteren im Theer vorzufinden, und auch diejenigen des Leuchtgases kommen wohl alle im Theer in physikalischer Absorption vor.

Im Folgenden geben wir eine Aufzählung der bis jetzt im Steinkohlentheer nachgewiesenen oder sicher vermutheten Körper, deren Beschreibung im Einzelnen sich daran anschließen wird.

---

[1]) Vergl. die Zusammenstellung in Muck's Steinkohlenchemie, Cap. VIII, wo namentlich die Arbeit Baltzer's besprochen ist, sowie das erste Capitel dieses Werkes. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 326. — [3]) Journ. f. Gasbel. 1891, S. 225; Wagner-Fischer's Jahresber. 1891, S. 47.

A. Kohlenwasserstoffe.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
I. Methanreihe, C_nH_{2n+2}			
Methan	CH_4	—	—
Aethan	C_2H_6	—	—
Propan	C_3H_8	—	— 20°
Butan, normales	C_4H_{10}	—	+ 1°
Pentan, normales	C_5H_{12}	flüssig	37—39°
Isopentan	„	„	30°
Hexan, normales	C_6H_{14}	„	69—71°
Heptan, normales	C_7H_{16}	„	98°
Aethylisoamyl	„	„	90,3°
Octan I.	C_8H_{18}	„	119—120°
„ II.	„	„	124°
Nonan I.	C_9H_{20}	„	130°
„ II.	„	„	150,8°
Decan I.	$C_{10}H_{22}$	„	158—161°
„ II.	„	„	170—171°
Undecan	$C_{11}H_{24}$	„	180—182°
Duodecan	$C_{12}H_{26}$	„	200—202°
Tredecan	$C_{13}H_{28}$	„	218—220°
Quatuordecan	$C_{14}H_{30}$	„	236—240°
Quindecan	$C_{15}H_{32}$	„	258—262°
Sedecan	$C_{16}H_{34}$	„	280°
Feste Paraffine	$C_{17}H_{36}$	40—60°	—
bis	$C_{27}H_{56}$	—	—
II. Aethylenreihe, C_nH_{2n}.			
Aethylen	C_2H_4	—	— 110°
Propylen	C_3H_6	—	—
Butylen, normales	C_4H_8	—	— 5°
Pseudobutylen	„	—	+ 1°
Isobutylen	„	—	— 8°
Amylen, normales	C_5H_{10}	flüssig	+ 39—40°
„	„	„	+ 35—36°
Hexylen	C_6H_{12}	„	68—70°
„	„	„	72—74°
Heptylen	C_7H_{14}	„	96—99°
III. Hexahydroadditionsproducte der Benzolreihe, C_nH_{2n} (Naphtene).			
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	flüssig	69°
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	„	97°
Hexahydroisoxylol	C_8H_{16}	„	118°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
IV. Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}.			
Acetylen	C_2H_2	—	—
Allylen	C_3H_4	—	—
Crotonylen	C_4H_6	flüssig	18°
Piperylen	C_5H_8	„	41—42°
Hexoylen	C_6H_{10}	„	80°
Höhere Glieder	$C_{12}H_{20}$	„	210°
„ „	$C_{14}H_{24}$	„	240°
„ „	$C_{16}H_{28}$	„	280°
V. Tetrahydroadditionsproducte der Benzolreihe, C_nH_{2n-2} (Naphtylene).			
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10}	„	82°
Tetrahydrotoluol	C_7H_{12}	„	103—105°
Tetrahydroxylol	C_8H_{14}	„	129—132°
VI. Reihe, C_nH_{2n-4}.			
Cyclopentadiën	C_5H_6	„	42,5°
Nonon	C_9H_{14}	„	174°
VII. Dihydroadditionsproducte der aromatischen Reihe, C_nH_{2n-4} (Terpene).			
Dihydrobenzol	C_6H_8	„	81,5°
Dihydrotoluol	C_7H_{10}	„	105—108°
Dihydroxylol	C_8H_{12}	„	132—134°
Dihydrocymol	$C_{10}H_{16}$	„	174°
VIII. Benzolreihe, C_nH_{2n-6}.			
Benzol	C_6H_6	4,5—7°	80,4°
Toluol	C_7H_8	flüssig	111°
Xylole	C_8H_{10}	„	—
Orthoxylol	—	„	141—142°
Metaxylol	—	„	139°
Paraxylol	—	15°	137,5—138°
Aethylbenzol	—	flüssig	137°
Pseudocumol	C_9H_{12}	„	169,5°
Mesitylen	„	„	163°
Hemellithol	„	„	175°
Durol	$C_{10}H_{14}$	80—81°	196°
Andere Tetramethylbenzole	—	—	—
IX. Styrol, C_nH_{2n-8}	C_8H_8	flüssig	145°
Styrolenhydrür (?)	C_8H_{10}	„	—
X. Inden, C_nH_{2n-10}	C_9H_8	„	177—178°
Hydrinden	C_9H_{10}	„	—

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
XI. Naphtalin, C_nH_{2n-12}	$C_{10}H_8$	79°	218°
Naphtalinhydrür	$C_{10}H_{10}$	flüssig	200—210°
Naphtalintetrahydrür	$C_{10}H_{12}$	„	190°
α-Methylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	„	240—243°
β- „	„	32,5°	241—242°
Dimethylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	flüssig	262—264°
XII. Acenaphten, C_nH_{2n-14} . . .	$C_{12}H_{10}$	95°	277,5°
Acenaphtenhydrür	$C_{12}H_{12}$	—	260°
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	70,5°	254°
XIII. Fluoren, C_nH_{2n-16}	$C_{13}H_{10}$	113°	295°
XIV. Anthracen, C_nH_{2n-18} . . .	$C_{14}H_{10}$	213°	360°
Anthracendihydrür	$C_{14}H_{12}$	106°	305°
Anthracenhexahydrür	$C_{14}H_{16}$	63°	290°
Anthracenperhydrür	$C_{14}H_{24}$	88°	250°
Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	208—210°	über 360°
Dimethylanthracen (?)	$C_{16}H_{14}$	224—225°	—
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	99—100°	340°
Phenanthrentetrahydrür	$C_{14}H_{14}$	flüssig	300—304°
Phenanthrenoctohydrür	$C_{14}H_{18}$	„	—
Phenanthrenperhydrür	$C_{14}H_{24}$	— 3°	270—275°
Pseudophenanthren (?)	$C_{16}H_{12}$	115°	über 360°
Synanthren (?)	$C_{15}H_{10}$	189—195°	—
Fluoranthren	$C_{15}H_{10}$	109°	über 360°
Pyren	$C_{16}H_{10}$	142°	„
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250°	436°
Chrysenhydrür	$C_{18}H_{28}$	flüssig	360°
Chrysenperhydrür	$C_{18}H_{30}$	115°	353°
Chrysogen	—	280—290°	—
Reten	$C_{18}H_{18}$	98—99°	350°
Retendodekahydrür	$C_{18}H_{30}$	flüssig	336°
Succisteren (?)	—	160—162°	über 300°
Picen	$C_{22}H_{14}$	364°	518—520°
Piceneikosihydrür	$C_{22}H_{34}$	flüssig	360°
Picenperhydrür	$C_{22}H_{36}$	175°	360°
Benzerythren	$C_{24}H_{18}$	307—308°	—
Bitumen	—	—	—

B. Sauerstoffhaltige Körper.

Wasser	H_2O	0°	100°
Holzgeist (?)	CH_4O	flüssig	63°
Weingeist (?)	C_2H_6O	„	78,5°
Aceton (?)	C_3H_6O	„	56°
Aethylmethylketon (?)	C_4H_8O	—	77,5—81°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Säuren und Phenole.			
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	16°	119°
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	121°	249°
Phenol (Carbolsäure)	C_6H_6O	42°	184°
Orthokresol	C_7H_8O	32°	188°
Parakresol	„	36°	199°
Metakresol	„	3—4°	201°
Xylenole: Orthoxenol 1, 2, 4	$C_8H_{10}O$	61°	225°
„ Metaxenol 1, 2, 3	„	73°	216°
„ Metaxenol 1, 3, 4	„	26°	211,5°
„ Paraxenol 1, 3, 4	„	74,5°	211—213°
α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	94—96°	278—280°
β- „	„	122°	294°
Phenole der Anthracenreihe	—	—	—
α-Pyrokresol	$C_{15}H_{14}O$	196°	350° (?)
β- „	„	124°	—
γ- „	„	105°	—
Rosolsäure (?)	$C_{19}H_{14}O_3$	?	—
Brunolsäure (?)	—	—	—
Cumaron	C_8H_6O	flüssig	168,5—169,5°
p-Methylcumaron	C_9H_8O	„	197—199°
m- „	„	„	195—196°
o- „	„	„	190—191°
o.p-Dimethylcumaron	$C_{10}H_{10}O$	„	221—222°
m.p- „	„	„	221°
o.m- „	„	„	216°

C. Schwefelhaltige Körper.

Schwefelwasserstoff	H_2S	—	—
Schwefelammonium	$(NH_4)_2S$	—	—
Schwefelcyanammonium	$(NH_4)NCS$	—	—
Schweflige Säure	SO_2	—	—
Schwefelkohlenstoff	CS_2	—	47°
Kohlenoxysulfid	COS	—	—
Mercaptane	—	—	—
Alliol (?)	—	—	—
Thiophen	C_4H_4S	flüssig	84°
α-Thiotolen	C_5H_6S	„	112—113°
β-Thiotolen	„	„	113°
α-α-Thioxen	C_6H_8S	„	135—136°
α-β-Thioxen	„	„	136—137°
α-β'-Thioxen	„	„	137—138°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
β-β-Thiozen	C_6H_6S	flüssig	136—137°
α-β-β-Trimethylthiophen	$C_7H_{10}S$	„	163°
Tetramethylthiophen	$C_8H_{12}S$	„	182—184°
Biophen	$C_4H_4S_2$	„	165—170°
α'-α-Dithienyl	$C_8H_6S_2$	33°	—
β'-β-Dithienyl	„	132,4°	—
Trithienyl	$C_{12}H_8S_3$	147°	357°
Thionaphten	C_8H_5S	30—31°	220—221°
Thiophten	$C_6H_4S_2$	flüssig	224—226°

D. Chlorhaltige Körper.

Ammoniumchlorid	NH_4Cl	—	—

E. Stickstoffhaltige Körper.

I. Basische.			
Ammoniak	NH_3	—	—
(Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium s. o.)			
Methyl- und Aethylamine u. s. w.	—	—	—
Cespitin (?)	$C_5H_{13}N$	flüssig	95°
Anilin	C_6H_7N	— 8°	182°
Homologe desselben (?)	—	—	—
Pyridin	C_5H_5N	flüssig	116,7°
α-Picolin	C_6H_7N	„	135°
β- „	„	„	(?)
α-α-Lutidin	C_7H_9N	„	142°
α-γ- „	„	„	157°
α-β_1- „	„	„	(?)
β-γ- „	„	„	163,5—164,5°
β-β'- „	„	„	169—170°
γ-Aethylpyridin	„	„	164—166°
α-γ-α'-Collidin	$C_8H_{11}N$	„	171—172°
α'-β-γ- „	„	„	165—168°
Parvolin (?)	$C_9H_{13}N$	„	188°
α-β-γ-β'-Tetramethylpyridin	„	„	232—234°
Coridin (?)	$C_{10}H_{15}N$	„	211°
Rubidin (?)	$C_{11}H_{17}N$	„	230°
Viridin (?)	$C_{12}H_{19}N$	„	251°
Chinolin (Leucolin)	C_9H_7N	„	239—240°
Isochinolin „	—	18—28°	236—237°
Chinaldin (α-Methylchinolin)	$C_{10}H_9N$	flüssig	243°
Iridolin (γ-Methyllepidin)	$C_{10}H_9N$	„	252—257°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Cryptidin (Dimethylchinolin)	$C_{11}H_{11}N$	flüssig	274°
Tetracolin (?)	—	—	—
Octacolin (?)	—	—	—
Acridin	$C_{13}H_9N$	111°	über 360°
2-Methylacridin	$C_{14}H_{11}N$	134°	—
4- „	„	88°	—
2-4-Dimethylacridin	$C_{15}H_{13}N$	71°	—
II. Nicht basische.			
Pyrrol	C_4H_5N	flüssig	133°
Cyanammonium	$CN.NH_4$	—	—
Cyanmethyl (Acetonitril)	$CH_3.CN$	flüssig	77°
Benzonitril	$C_6H_5.CN$	„	191°
Isocyanmethyl	—	—	—
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°
Phenyl-β-naphtylcarbazol	$C_{16}H_{11}N$	330°	über 440°
Phenyl-α-naphtylcarbazol	„	225°	—

F. Freier Kohlenstoff.

Formel: C_x.

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Grenzkohlenwasserstoffe), C_nH_{2n+2}.

Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe wohl auch allgemein als „Paraffine", weil ein Gemenge ihrer höheren, festen Glieder, wie es aus dem Braunkohlentheer ꝛc. gewonnen wird, diesen Namen um seiner großen Beständigkeit willen (parum affinis) erhalten hatte.

Diese Körper bilden sich vorzugsweise bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösen Schiefern, Braunkohle, Boghead, Cannelkohle; bei Steinkohle namentlich, wenn die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war. Manche Sorten des natürlichen Petroleums bestehen größtentheils aus einem Gemenge aller Glieder dieser Reihe. Im Steinkohlentheer dagegen spielen sie nur eine untergeordnete Rolle. Wenn bei der Darstellung des Leuchtgases neben der wirklichen Steinkohle auch Braunkohle, Cannelkohle, Bogheadschiefer ꝛc. in größeren Mengen angewendet worden war, so ist der Theer bedeutend reicher an fetten Kohlenwasserstoffen, und kann leicht so viel davon enthalten, daß die Gewinnung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu schwierig und dadurch unrentabel wird. Wenn in Handelsbenzol irgend größere Mengen dieser Körper vorkommen, so ist es ganz unbrauchbar zur Darstellung von Nitrobenzol.

Die Körper dieser Classe unterscheiden sich von den ungesättigten Kohlen-

wasserstoffen (Olefinen, Acetylen ꝛc.) dadurch, daß sie weder von Brom noch von Schwefelsäure absorbirt werden, was man zur Trennung beider Classen benutzen kann. Vom Benzol und seinen Homologen unterscheiden sie sich namentlich auch dadurch, daß sie von rauchender Salpetersäure in der Kälte fast gar nicht angegriffen werden und keine Nitrokörper bilden.

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, können aber im Theer aufgelöst vorkommen, um so mehr, als sie in Alkohol und Aether, vermuthlich also auch in Benzol ꝛc., leicht löslich sind. Die Glieder vom Pentan an sind flüssig; sie sind bis zum Decan im Theer beobachtet worden. Die höchsten Glieder (etwa von $C_{18}H_{38}$ an) sind fest und bilden die eigentlichen Paraffine; ob diese in einem aus Steinkohlen allein gewonnenen Theere überhaupt vorkommen, ist noch fraglich.

Methan, CH_4.

Syn. Grubengas, Sumpfgas, Methylwasserstoff. Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas. Specif. Gew. 0,5566 (Luft = 1). 100 Vol. Wasser absorbiren davon bei 0° 5,45 Vol.; Alkohol beinahe die Hälfte seines Volumens. Brennt mit blasser, gelblicher Flamme. Durch glühende Röhren geleitet, giebt es Acetylen, Benzol, Naphtalin. Mit Luft vermischt, giebt es sehr explosive Gemenge.

Aethan, C_2H_6.

Syn. Dimethyl, Aethylwasserstoff. Farbloses, geruchloses Gas; specif. Gew. 1,075 (Luft = 1); bei 4° durch einen Druck von 46 Atmosphären verdichtbar. Wasser löst bei 0° 9,45 Vol.-Proc., Alkohol das $1^1/_2$fache seines Volumens. Verbrennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme.

Propan, C_3H_8.

Syn. Propylwasserstoff. Gas, welches unter — 20° flüssig wird. Alkohol löst sein sechsfaches Volumen davon.

Butane, C_4H_{10}.

Syn. Diäthyl, Butylwasserstoff. Zwei Isomere möglich und bekannt, aber nur das normale Butan, $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$, ist in Mineralölen nachgewiesen. Specif. Gew. 2,01 (Luft = 1). Wird nach Frankland bei — 18° noch nicht flüssig, erst bei — 23°, nach Butlerow jedoch schon bei + 1°, und bei $2^1/_4$ Atmosphärendruck schon bei + 18°. In Wasser ist es fast unlöslich; Alkohol löst bei 14° und 745 mm Druck 18,13 Vol. des Gases. Brennt schon mit stark leuchtender Flamme.

Pentane, C_5H_{12}.

Syn. Amylwasserstoff. Von den drei Isomeren sind das normale und das Isopentan, $CH_3—CH_2—CH(CH_3)_2$, im Petroleum, Boghead- und Cannel-

kohlentheer aufgefunden worden. Nach Schorlemmer enthält der Steinkohlentheer nur normales Pentan. Das normale siedet bei 37 bis 39°, specif. Gew. bei 17° 0,6263 (Wasser = 1); das Isopentan bei 30°; specif. Gew. bei 18° = 0,628. Es sind beides farblose, sehr bewegliche Flüssigkeiten von an Chloroform erinnerndem Geruch, löslich in jedem Verhältnisse in Aether und Alkohol; sie lösen Fette und brennen mit leuchtend weißer Flamme.

Hexan, C_6H_{14}.

Syn. Caproylwasserstoff. Fünf Isomere, von denen das normale im Petroleum, Boghead- und Cannelkohlentheer vorkommt. Es macht den Hauptbestandtheil des flüchtigsten Petroleumäthers (Gasolin, Canadol) aus. Siedet bei 69 bis 71°, specif. Gew. bei 17° = 0,663. Farblose, leicht bewegliche, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether, Alkohol, Aceton ꝛc. Die Löslichkeiten gelten auch von allen höheren Gliedern. Brennt mit hell leuchtender Flamme.

Nach Warren käme noch ein bei 61,3° siedendes Hexan im Steinöl vor, welches Schorlemmer nicht finden konnte.

Heptane, C_7H_{16}.

Syn. Oenanthylwasserstoff. Neun Isomere möglich. In den verschiedenen Theeren kommt jedenfalls das normale vor, dessen Siedepunkt 98°, specif. Gew. bei 0° 0,7006, bei 15° 0,6886 ist; außerdem das Aethylisoamyl, siedend bei 90,3°, specif. Gew. bei 0° 0,6969. Bewegliche Flüssigkeiten von fadem, aber nicht unangenehmem Geruche, brennen mit ein wenig rußender Flamme.

Octane, C_8H_{18}.

Syn. Caprylwasserstoff, Dibutyl, Valyl. Von den 18 möglichen Isomeren ist im Petroleum, Bogheadtheer und Steinkohlentheer ein bei 119 bis 120° siedendes (specif. Gew. 0,719 bei 17°) und ein bei 124° siedendes, wahrscheinlich das normale (specif. Gew. 0,7188 bei 0°), gefunden worden. Wasserhelle Flüssigkeiten von ätherartigem Geruch und etwas brennendem Geschmack. Das Ligroin des Handels enthält wesentlich Heptane und Octane.

Nonane, C_9H_{20}.

Das im Petroleum aufgefundene Nonan siedet nach Wurtz bei 130 bis 132° (specif. Gew. bei 6° 0,7247, Geruch an Orangen erinnernd), dagegen nach Beilstein bei 150,8°. Wer hat Recht? Das gereinigte Petroleum (Kerosen) enthält C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$, neben Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n}.

Decane, $C_{10}H_{22}$.

Syn. Diamyl. In Boghead- und Canneltheeren und im Petroleum aufgefunden; wahrscheinlich speciell das Diisoamyl. Siedepunkt 158 bis 159°,

bei — 30° dickflüssig werdend. Specif. Gew. bei 18° 0,736. Nach Beilstein dagegen: Siedepunkt 161°, specif. Gew. bei 16° 0,757. Ein Paraffin der Formel $C_{10}H_{22}$, welches bei 170 bis 171° siedet, ist von O. Jacobsen[1]) in dem zwischen 163 bis 168° siedenden Theile des leichten Steinkohlentheeröles (neben Pseudocumol und Mesitylen) nachgewiesen worden.

Undecan, $C_{11}H_{24}$.

Im amerikanischen Petroleum aufgefunden. Siedepunkt 180 bis 182°. Specif. Gew. 0,765 bei 16°.

Duodecan, $C_{12}H_{26}$.

Syn. Dicaproyl, Dihexyl, Laurylwasserstoff. In Bogheadtheer und Petroleum aufgefunden. Oelartige, farblose Flüssigkeit von angenehmem, terpentinartigem Geruch, siedend bei 200 bis 202°, specif. Gew. 0,7568 bei 18°; verbrennt mit leuchtender, wenig rußender Flamme.

Höhere Glieder.

$C_{13}H_{28}$	Siedepunkt 218 bis 220°	Specif. Gew.	0,778
$C_{14}H_{30}$	„ 236 „ 240°	„ „	0,796
$C_{15}H_{32}$	„ 258 „ 262°	„ „	0,809
$C_{16}H_{34}$	„ gegen 280°		

Das feste Paraffin enthält vermuthlich Körper der Formel $C_{18}H_{38}$ bis $C_{27}H_{56}$; daneben meist etwa 1 Proc. Sauerstoff. Das Paraffin, welches in den höchst siedenden Antheilen des wirklichen Steinkohlentheers vorzukommen scheint, ist nach Perkin[2]), im Gegensatz zu gewöhnlichem Paraffin, von ziemlich hohem Schmelzpunkt und in Petroleum oder Naphta sehr wenig löslich.

Die eigentlichen (festen) Paraffine kommen namentlich in dem Theer von (schottischen oder Lancashire-) Cannelkohlen vor.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine), C_nH_{2n}.

Die untersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kommen aber jedenfalls stets im Leuchtgase, und daher wahrscheinlich auch in Auflösung im Theer vor; die nächst oberen sind flüssig, die höchsten fest. Zur allgemeinen Charakteristik dieser Gruppe gehört es, daß die derselben angehörigen Körper sich direct mit Chlor, Brom und Jod zu öligen Flüssigkeiten verbinden; namentlich mit Brom ist die Reaction eine sehr heftige. Man schreibt dies dem Umstande zu, daß es „ungesättigte" Verbindungen seien, in denen der Kohlenstoff in doppelter Bindung vorkommt, so daß durch Auflösung

[1]) Annal. d. Chem. 184, 179. — [2]) Wagner's Jahresb. 1879, S. 1068.

der einen dieser Bindungen je zwei Atome eines einwerthigen reactionsfähigen Körpers sich direct anlagern können, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylen}}{H_2C{=}CH_2} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} = \underset{\text{Aethylendibromür}}{BrH_2C{-}CH_2Br.}$$

Ebenso vereinigen sie sich auch leicht mit Haloidsäuren, HCl, HBr, und besonders HJ; auch mit unterchloriger Säure zu Chlorhydrinen, z. B. $CH_2(OH)-CH_2Cl$. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt sie, die niedrig siedenden erst bei höheren Temperaturen, ebenfalls unter directer Anlagerung mit Bildung von Aetherschwefelsäuren, z. B.:

$$H_2C{=}CH_2 + HO{-}SO_2{-}OH = HO{-}SO_2{-}OC_2H_5.$$

Hieraus ergiebt sich, daß diese Körper durch Brom oder durch concentrirte Schwefelsäure aus den Theerölen entfernt werden können. In dem Steinkohlentheer spielen sie nur eine unbedeutende Rolle, während sie im Cannelkohlen- und Bogheadtheer in Menge vorkommen. Es ist fraglich, wie weit sie mit den erst in neuerer Zeit bemerkten Benzoladditionsproducten (Naphtenen, s. u.) verwechselt worden sind.

Aethylen, C_2H_4.

Syn. Elayl, ölbildendes Gas. Wird bei 0° erst durch einen Druck von $42^1/_2$ Atmosphären verflüssigt, bei — 110° ist es schon bei gewöhnlichem Druck flüssig. Specif. Gew. 0,9784 (Luft = 1). Wenig löslich in Wasser (bei 0° 0,25 Vol., bei 15° 0,16 Vol.), bedeutend mehr in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Steinöl (etwa $2^1/_2$ Vol.), wahrscheinlich also auch in Theerölen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nur bei anhaltendem Schütteln, besser erst bei 160 bis 175° aufgelöst. Rauchende Schwefelsäure absorbirt es schneller, unter Bildung von Aethionsäure. Armstrong und Miller[1]) haben es in dem aus „Pintsch-Gas" bei der Compression abgeschiedenen Oele gefunden, zugleich mit Propylen, normalem Amylen, normalem Hexylen und normalem Heptylen.

Propylen, C_3H_6.

Syn. Tritylen. Bei — 140° noch nicht flüssig, besitzt einen knoblauchartigen Geruch. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 44 Vol., bei 15° 23 Vol. davon; absoluter Alkohol löst sein 12- bis 15faches Volumen, Essigsäure sein 5faches Volumen. Chemisches Verhalten ganz analog dem vorigen.

Butylen, C_4H_8.

Syn. Tetrylen, Ditetryl. Drei Isomere möglich und bekannt. Zuerst von Faraday aus dem durch trockene Destillation von fetten Oelen erhaltenen Leuchtgas durch starken Druck condensirt. Das normale Butylen, $CH_3-CH_2-CH{=}CH_2$, siedet bei — 5°, das Pseudobutylen, $CH_3-CH{=}CH-CH_3$,

[1]) Journ. Chem. Soc. 49, 74.

bei + 1°, das Isobutylen, $(CH_3)_2C{=}CH_2$, bei — 7 bis — 8°. Das normale Butylen wurde von Brochet[1]) aus den leichten Oelen des comprimirten Gases aus Bogheadkohle isolirt.

Amylen, C_5H_{10}.

Syn. Pentylen, Valeren. Es giebt nach der Theorie fünf isomere Kohlenwasserstoffe dieser Formel, von denen zwar mehrere bekannt sind, aber nur einer genauer untersucht ist, nämlich der aus Amylalkohol durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Chlorzink, dargestellte. Ob das im Steinkohlentheer[2]), und in viel größerer Menge im Bogheadtheer, Petroleum ꝛc. aufgefundene mit dem gewöhnlichen Amylen identisch ist oder nicht, ist noch nicht ganz sicher, doch nimmt man das meist an. Jedenfalls kommen im Theer verschiedene Isomere neben einander vor, und die Gegenwart von Polyamylen ist ebenfalls sehr wahrscheinlich. Brochet[3]) gelang es, aus Hydrocarbür des comprimirten Gases von Boghead und Schieferölen das normale Amylen, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$, vom Siedepunkt 39 bis 40°, sowie ein anderes, $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$, vom Siedepunkt 35 bis 36° zu isoliren.

Das gewöhnliche Amylen ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von kühlend zusammenziehendem und etwas stechendem Geschmack und einem an faulen Kohl erinnernden Geruch. Ihr Siedepunkt wird von verschiedenen Beobachtern auf 33 bis 42° angegeben (das aus Chlorzink und Amylalkohol = 39°). Specif. Gew. bei 10° = 0,6549. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol. Wie die anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffe verbindet es sich direct mit Chlor und Brom und den Haloidsäuren, auch mit Untersalpetersäure, unterchloriger Säure ꝛc. Oxydirende Substanzen (Chamäleon, Chromsäure ꝛc.) verwandeln es in fette Säuren, Kohlensäure, Ketone ꝛc. Mit Schwefelsäure soll es nach Berthelot[4]) eine der Amylschwefelsäure isomere Säure geben; Erlenmeyer[5]) konnte diese nicht finden. Jedenfalls löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure auf, welche für mehrere der Isomeren nicht einmal ganz concentrirt zu sein braucht.

Das Amylen wurde vorübergehend an Stelle des Chloroforms als Anästheticum benutzt.

Hexylen, C_6H_{12}.

Syn. Capronylen. Von den vielen Isomeren dieser Formel scheint in den Theeren wesentlich das normale Hexylen vorzukommen, welches allein genauer bekannt ist; doch kommen jedenfalls auch Isomere desselben in den Producten der trockenen Destillation vor.

---

[1]) Compt. rend. 114, 601. — [2]) Helbing, Ann. d. Chem. 172, 281. Auch Watson Smith (briefl. Mitth.) hat in dem Vorlauf vom Londoner Theer neben Schwefelkohlenstoff Amylen nachgewiesen. — [3]) Compt. rend. 114, 601. — [4]) Ibid. 56, 1242. — [5]) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 362.

So fand Brochet[1]) das Hexylen, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, vom Siedepunkt 72 bis 74°, unter den Bestandtheilen der leichten Oele des comprimirten Gases aus Bogheadkohle und Schieferölen.

Das normale Hexylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von einem dem des Amylens ähnlichen Geruch; Siedepunkt 68 bis 70°, specif. Gew. bei 0° 0,6996, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein chemisches Verhalten ähnelt ganz dem des Amylens. In Schwefelsäure, welche mit $^1/_3$ Volumen Wasser vermischt ist, löst sich in der Kälte ein gleiches Volumen Hexylen, woraus sich bald secundärer Hexylalkohol abscheidet. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich rothbraun, entwickelt schweflige Säure und wird zum dicken Oel.

Heptylen, C_7H_{14}.

Syn. Oenanthylen. Wie das vorige namentlich im Bogheadtheer aufgefunden. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch. Siedepunkt 94° (Pelouze und Cahours), 96° (Schorlemmer), 99° (C. G. Williams). Specif. Gew. 0,718 bei 18° (Williams), 0,7383 bei 17,5° (Schorlemmer). Sein chemisches Verhalten stimmt mit dem der beiden vorher angeführten Olefine überein.

Aromatische Additionsproducte, C_nH_{2n}.

Nicht identisch mit den Körpern der vorhergehenden Reihe sind nach Beilstein und Kurbatow[2]) die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums, welche die empirische Formel C_nH_{2n} zeigen; auch im amerikanischen Petroleum kommen solche neben Heptan ꝛc. vor. Sie ergaben sich als identisch mit den von Wreden[3]) untersuchten Wasserstoff-Additionsproducten aromatischer Kohlenwasserstoffe, nämlich:

		Specif. Gew. bei 0°	Siedepunkt
Hexahydrobenzol . .	C_6H_{12}	0,76	69°
Hexahydrotuluol . .	C_7H_{14}	0,772	97°
Hexahydroisoxylol . .	C_8H_{16}	0,777	118°

Schützenberger und Jonine[4]), welche Obiges bestätigen, schlagen für diese gegen Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure inactiven Körper den Namen Paraffene vor.

Armstrong und Miller[5]) haben diese gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}, welche sie „Pseudoolefine" nennen, in dem aus dem comprimirten „Pintsch-Gas" condensirten Oel gefunden.

Markownikow[6]) glaubt, ohne die Existenz des Hexahydrobenzols ꝛc. leugnen zu wollen, daß die meisten hierfür gehaltenen Körper zu einer neuen Classe von Verbindungen gehören, welche er „Naphtene" nennt, und von denen bisher noch sehr wenig bekannt ist.

---

[1]) Compt. rend. **114**, 601. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1818, 2028. — [3]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 166. — [4]) Compt. rend. **91**, 823. — [5]) Journ. Chem. Soc. **49**, 90. — [6]) Ann. Chem. Pharm. **234**, 89.

Krämer und Böttcher[1]) bestätigen und erweitern die früheren Beobachtungen über das Vorhandensein von Additionsproducten der Benzolreihe, welche sie für identisch mit Markownikow's „Naphtenen" halten. Sie behalten letzteren Namen für diese Verbindungen bei, welche sich von den mit ihnen isomeren Olefinen wesentlich dadurch unterscheiden, daß sie kein Brom addiren und in concentrirter Schwefelsäure nicht löslich sind. In den Steinkohlentheerölen kommen sie neben wirklichen Paraffinen vor.

Naphtene sind inzwischen namentlich von Engler[2]) und seinen Schülern in fast allen von ihnen untersuchten Erdölen in mehr oder minder großer Menge nachgewiesen worden, und finden sich auch in den durch Druckdestillation erzeugten künstlichen Producten.

Auch unter den Producten der trockenen Destillation gewisser organischer Substanzen sind Naphtene aufgefunden worden; so durch Renard[3]) in der Harzessenz und durch Heusler[4]) im Braunkohlentheeröl. Es kann mithin am Vorkommen derselben auch im Steinkohlentheer nicht mehr gezweifelt werden. Eine für die Bildung der Naphtene interessante Beobachtung hat Maquenne[5]) gemacht, welcher fand, daß das in der Harzessenz vorkommende Terpen, C_7H_{12}, welches zweifellos als Tetrahydrotoluol anzusehen ist, unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure in Hexahydrotoluol übergeht. Maquenne hält es somit für zweifelhaft, ob die Harzessenz überhaupt Naphtene enthält; ein großer Theil derselben, wenn nicht die ganze Menge, haben sich offenbar bei der Schwefelsäurewäsche aus Hepten und seinen Homologen gebildet, ein Vorgang, der auch bei Stein- und Braunkohlentheerölen nach seiner Meinung eine Rolle spielen könnte. Für Braunkohlentheeröle hat indessen Heusler das ursprüngliche Vorkommen sicher nachgewiesen.

Die Ansichten von Beilstein und Kurbatow über die Constitution der Naphtene wurden später von Markownikow und Spady[6]) vollkommen bestätigt, als sie fanden, daß sorgfältig gereinigtes Octonaphten beim Behandeln mit Schwefel Schwefelwasserstoff entwickelt und das Reactionsproduct beim Nitriren reichliche Mengen von Trinitro-m-xylol liefert. Das Octonaphten war somit bei der Behandlung mit Schwefel in Metaxylol übergegangen, was nur unter der Voraussetzung, daß es als Hexahydroxylol anzusprechen ist, möglich war.

Auf synthetischem Wege war indessen außer dem von Baeyer[7]) dargestellten Hexamethylen (Siedep. 79 bis 79,5°), dessen Verhalten aber zu wenig bekannt war, um einen sicheren Schluß auf die Constitution der Naphtene zuzulassen, kein anderes Glied dieser Reihe erhalten worden und somit der Beweis für die hydroaromatische Natur dieser Kohlenwasserstoffe noch nicht

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 595. — [2]) Dingl. Polyt. Journ. 271, 515; Dengler, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1893, S. 37; Schneider, Inaugural-Diss. Karlsruhe 1888. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 1, 223; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, Ref. S. 666. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 488. — [5]) Compt. rend. 114, 918 u. 1066; Ann. chim. phys. [6] 28, 270; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 488. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1850. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 278, 111.

vollständig erbracht. Es gelang dann Zelinski[1]) und Reformatzki[2]), ein Octo- und ein Nononaphten auf synthetischem Wege darzustellen und diese Lücke auszufüllen.

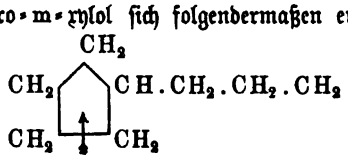
Die ursprünglich aromatische Natur der Naphtene erhellt auch aus den Untersuchungen von Spindler und Konowalow. Ersterer[3]) erhielt aus einem aus kaukasischer Rohnaphta gewonnenen Heptanaphten durch Behandlung mit Brom bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt Pentabromtoluol; das Naphten stellt demnach ein Hexahydrotoluol vor. Letzterer[4]) fand, daß ein Nononaphten gleichen Ursprungs sich vollkommen in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Pseudocumolsulfosäure löste.

Konowalow und Markownikow[5]) konnten aus Octo- und Nononaphten mit Hülfe der Jodide durch Silberacetat die entsprechenden Ester der Octo- und Nononaphtylenalkohole darstellen, welche durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die Naphtylene liefern; ferner hat Letzterer[6]) auch den nahen Zusammenhang zwischen Terpenen und Naphtenen erwiesen, indem er zeigte, daß die letzteren aus ersteren durch Reduction erhalten werden. Terpenartige Kohlenwasserstoffe fanden aber Zalozieckі[7]) im Ligroin des galizischen Petroleums und Maquenne[8]) in der Harzessenz thatsächlich vor und sie finden sich auch in zahlreichen Producten pyrogener Zersetzung wieder. Es darf daher wohl als allgemein feststehende Thatsache gelten, daß wir in der Körpergruppe der Terpene, Naphtylene und Naphtene lediglich verschieden hohe Hydrirungsstufen aromatischer Kohleuwasserstoffe zu erblicken haben, deren empirische Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:

C_nH_{2n-6} . . . . . Benzole,
$C_nH_{2n-6} + H_2$ . . . . . Terpene,
$C_nH_{2n-6} + H_4$ . . . . . Naphtylene,
$C_nH_{2n-6} + H_6$ . . . . . Naphtene.

Letztere repräsentiren somit die höchste Hydrirungsstufe der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zu einer anderen Anschauung über die chemische Natur der Naphtene gelangt Bruhn[9]) auf Grund theoretischer Betrachtungen unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens mancher Naphtene, welches das Vorhandensein eines Sechsringes in diesen Verbindungen auszuschließen scheint. Unter Zugrundelegung dieser Anschauung würde z. B. der Uebergang des Octonaphtens durch Behandeln mit Schwefel und Nitriren des Reactionsproductes in Trinitro-m-xylol sich folgendermaßen erklären. Der Fünfring des Octonaphtens,

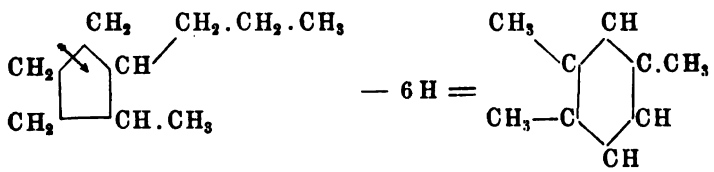


, würde an der durch den Pfeil

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 780. — [2]) Ibid. 1896, S. 214. — [3]) Ibid. 1891, Ref. S. 563. — [4]) Ibid. 1890, S. 431. — [5]) Ibid. 18, Ref. S. 23, 186, 431. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. 45, 561; 46, 86. — [7]) Dingl. Polyt. Journ. 293, 115. — [8]) loc. cit. — [9]) Chem.-Zeitung 1898, S. 908.

angedeuteten Stelle als gesprengt zu betrachten sein, indem zugleich der Schwefel zur Dehydrogenisation Anlaß gab. Die hierdurch mit je einer freien Valenz ausgestatteten Kohlenstoffatome rollen sich nach außen herum auf, und das letzte an der Sprengstelle befindliche Kohlenstoffatom greift in die Seitenkette an dem mittelsten Kohlenstoffatom ein, unter Bildung des Benzolringes. Die Metastellung ist dann für die Methylgruppen gegeben.

Aehnlich wie hier der Schwefel, ist bei der Bromirung des Heptanaphtens und Nononaphtens, resp. deren Uebergang in Pentabromtoluol und Tribrompseudocumol das Brom als wasserstoffentziehendes Agens zu betrachten:



Nononaphten Tribrompseudocumol.

Bruhn führt eine Anzahl von Belegen an, welche ihn zu der Annahme berechtigen, daß in der ganzen kaukasischen Naphta keine hexahydrirten Benzolabkömmlinge zu finden sind. Nach den Resultaten der Arbeiten von Engler stellt er sich die Entstehung der Naphtene in diesen Producten unter Zuhülfenahme der Oelsäure dar, welche in den weichen und flüssigen Fetten der Wasserthiere eine hervorragende Rolle spielt. Hierzu glaubt er sich um so eher berechtigt, als die Menge der Olefine und aromatischen Substanzen einen durchaus nicht entsprechenden Procentsatz der Erdölkörper ausmacht.

Die Naphtene sind farblose Flüssigkeiten von schwach petrolartigem Geruch; sie verändern sich kaum beim Stehen an der Luft, werden durch Oxydationsmittel vollständig verbrannt, substituiren Brom erst in der Wärme und zeigen sonach große Aehnlichkeit mit den Paraffinen; von letzteren unterscheiden sie sich aber durch das höhere specifische Gewicht der Individuen mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatomen. Auf dieser Eigenschaft beruht eine Methode, welche Engler und Schneider[1]) zum Nachweis der Naphtene gegeben haben.

Vergleicht man nämlich die specifischen Gewichte der Paraffine, Olefine, aromatischen Kohlenwasserstoffe und Naphtene von gleicher Anzahl Kohlenstoffatomen, so findet man, daß die Paraffine das niedrigste, die aromatischen Kohlenwasserstoffe aber das höchste specifische Gewicht besitzen; dazwischen liegen die Naphtene und Olefine. Die gleiche Reihenfolge gilt auch für die Brechungsexponenten. Setzt man $\frac{E-1}{S}$, worin E der Brechungsexponent und S das specifische Gewicht bei gleicher Temperatur bedeuten, so erhält man das specifische Brechungsvermögen, welches wiederum für die Benzole am höchsten ist, während Olefine, Paraffine und Hexahydrüre der Reihe nach folgen, wie folgende Tabelle zeigt:

[1]) Schneider, Inaug.-Diss. Karlsruhe 1888.

	Specif. Gewicht	Brechungsexponent	Spec. Brechungsvermögen
Hexan	0,6630 (17°)	1,3717	0,5605
Hexylen	0,6997 (0°)	1,3989	0,5702
Benzol	0,8799 (20°)	1,5043	0,5731
Hexahydrobenzol	0,7600 (0°)	1,4126	0,5429

Entfernt man daher aus einem Kohlenwasserstoffgemisch von Paraffinen, Olefinen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphtenen die Benzole durch Schwefelsäure, so müssen im Rückstande alle drei Factoren kleiner werden. Nimmt man nun durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure die Naphtene fort, so daß die Paraffine nur im Rückstande bleiben, so werden jetzt specifisches Gewicht und Brechungsexponent abermals erniedrigt sein, während das specifische Brechungsvermögen gestiegen ist.

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}.

Acetylen selbst, C_2H_2, ist ein Gas und kann im Theer höchstens aufgelöst in sehr geringer Menge enthalten sein. Schorlemmer[1]) hat in dem leichten Oel von Cannelkohle nach der Behandlung mit Schwefelsäure Polymere der Acetylenreihe gefunden, von der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-2})_2$, nämlich die folgenden Körper:

$C_{12}H_{20}$,	Siedepunkt	210°
$C_{14}H_{24}$,	„	240°
$C_{16}H_{28}$,	„	280°

Sie sind farblose, ölige Flüssigkeiten, leichter als Wasser, mit einem schwachen, an Mohrrüben oder Pastinak erinnernden Geruch. Mit Brom verbinden sie sich direct unter heftiger Reaction; in concentrirter Salpetersäure lösen sie sich auf und geben nach der Verdünnung mit Wasser ölige Nitrokörper. Da die ursprünglichen Oele unter 120° siedeten, so ist anzunehmen, daß sie nicht diese Körper, sondern diejenigen der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}, selbst enthalten. Im Steinkohlentheer dürften sie eine noch geringere Rolle als im Cannelkohlenöl spielen. Dem Acetylen selbst wird jedoch eine sehr wichtige Function in der Entstehung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zugeschrieben (s. d.).

Das Acetylen wird neuerdings technisch in großen Mengen durch Zersetzung von Calciumcarbid mit Wasser hergestellt und dient als vorzügliches gasförmiges Beleuchtungsmaterial.

Allylen, C_3H_4.

Normales Allylen, $CH_3—C{\equiv}CH$, 1861 entdeckt von Sawitsch und Markownikow. Farbloses Gas, riecht wie Acetylen, löslich in Wasser und noch mehr in Alkohol.

[1]) Chem. News 13, 253.

Isoallylen, $CH_2=C=CH_2$, 1872 von Aarland entdeckt.

Die Allylene sind im Steinkohlentheer bisher noch nicht wirklich aufgefunden worden; aber es ist sehr wahrscheinlich, daß sie darin vorkommen und bei seiner Bildung eine wichtige Rolle, ähnlich wie Acetylen, spielen.

Crotonylen, C_4H_6,

1863 von Caventou entdeckt [1]); seitdem auch synthetisch dargestellt und im Steinkohlentheer aufgefunden [2]); ebenso im Pintsch-Theer [3]). Vielleicht ist das letztere mit dem im Steinkohlentheer vorkommenden nur isomer, nicht ein wahres Acetylen. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 18° siedet. Sie ist vermuthlich Aethylacetylen, $C_2H_5 . C\equiv CH$, oder Dimethylenäthan, $CH_2=CH—CH=CH_2$.

Valylen, C_5H_8.

Syn. Piperylen. Roscoe [4]) fand im Vorlauf von Steinkohlentheer eine durch freiwillige Polymerisirung der bei 30° siedenden Fraction gebildete Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ hatte und bei 32,9° schmolz. Er glaubt, daß diese sich vielleicht aus Valylen, C_5H_8, gebildet habe; aber die directe Nachweisung dieses Körpers gelang nicht.

Roscoe hatte diesen Kohlenwasserstoff nicht in reiner Form in Händen und es zeigte sich aus späteren Untersuchungen von Étard und Lambert [5]), sowie von Kraemer und Spilker [6]), daß die Zusammensetzung desselben eine andere, und er identisch ist mit dem von diesen Forschern entdeckten Pyropentylen oder Cyklopentadiën.

Dagegen gelang es Brochet [7]), aus den leichten Oelen des comprimirten Gases aus Bogheadkohle und Schieferölen das Piperylen, $CH_2=CH—CH_2—CH=CH_2$, einen leicht flüchtigen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 41 bis 42°, zu isoliren.

Hexylen, C_6H_{10}.

Syn. Diallyl. Farblose, durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 76 bis 80°; specif. Gew. bei 13° = 0,71.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-4}.

Cyklopentadiën, C_5H_6.

Syn. Pyropentylen. Dieser Kohlenwasserstoff, welchen bereits Roscoe in unreiner Form in Händen hatte (s. o.), wurde von Étard und Lambert [8]) aus dem Condensat des Oelgases isolirt. Bei der Destillation dieses Condensats erhielten sie neben anderen eine von 140 bis 190° übergehende Fraction,

---

[1]) Bull. soc. chim. [2] 19, 245. — [2]) Helbing, Ann. Chem. Pharm. 172, 281. — [3]) Armstrong u. Miller, Journ. Chem. Soc. 49, 80. — [4]) Ibid. 47, 669. — [5]) Compt. rend. 1891, 112, 945. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 552. — [7]) Compt. rend. 114, 601. — [8]) Ibid. 112, 945.

welche bei jeder weiteren Destillation immer mehr Vorlauf lieferte. Hierbei findet offenbar eine langsame Zersetzung oder Dissociation statt, welche bei 167° vor sich zu gehen scheint, weil bei dieser Temperatur das Thermometer sich am längsten hält. Durch nochmaliges Fractioniren der gebildeten, leichten Oele erhielten sie das Pyropentylen als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 42,5° und dem specif. Gew. 0,803. Denselben Kohlenwasserstoff erhielten Kraemer und Spilker[1]) aus der zwischen 160 bis 175° siedenden Fraction der leichten Steinkohlentheeröle. Benzolvorlauf erleidet nach längerem Stehen eine Verschiebung des Siedepunktes nach oben, so daß bei sorgfältigem Fractioniren desselben im Vacuum oder mit Wasserdampf sehr bald größere Mengen der Fraction 160 bis 175° zu erhalten sind. Beim Fractioniren mit Lebel'scher Colonne zeigt diese Fraction dieselbe Erscheinung, welche bereits Étard und Lambert am Condensat des Oelgases beobachtet hatten. Man erhält dabei den gleichen Kohlenwasserstoff, welchen Kraemer und Spilker Cyklopentadiën nennen, vom Siedepunkte 41° und dem specif. Gew. 0,815 bei 15° (frisch dargestellt).

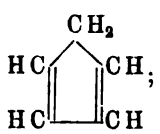
Das Cyklopentadiën besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, dagegen in jedem Verhältniß mit Alkohol, Aether und Benzol mischbar. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken mit explosionsartiger Heftigkeit unter Verkohlung resp. Verbrennung darauf ein; in verdünnter Form bewirken sie gleich wie Halogenwasserstoffsäuren schnelle Verharzung. Chlor, Brom und Jod werden vom Cyklopentadiën leicht addirt. Mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure geschüttelt, bilden sich weiße Krystalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12} . 2 H_2SO_3$, welche in fast allen Reagentien, die Alkalien ausgenommen, unlöslich sind. Alkalische Silberlösungen geben in Gegenwart von Cyklopentadiën einen Silberspiegel; concentrirte wässerige Silbernitratlösung erzeugt schnell einen weißen, nadelförmigen Niederschlag.

Das Cyklopentadiën hat die interessante Eigenschaft, sich schon in der Kälte mit größter Leichtigkeit und ganz spontan zu polymerisiren, indem zwei Molecüle sich zu

Dicyklopentadiën, $(C_5H_6)_2$,

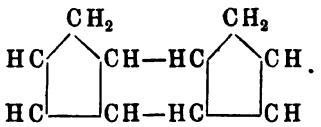
zusammenlagern. Dieses ist fest und zeigt die wesentlichsten Eigenschaften der Terpene. Es schmilzt bei 8° und besitzt ein specif. Gew. von 1,003. Nach Kraemer und Spilker ist der Erstarrungspunkt des Dicyklopentadiëns 32,5° und sein specifisches Gewicht bei + 33° gegen Wasser von 4° = 0,9766. Es siedet unter theilweiser Zersetzung in Cyklopentadiën gegen etwa 170°.

Die Constitution des Cyklopentadiëns entspricht nach Kraemer und Spilker der Formel:



diejenige des Dicyklopentadiëns wahrscheinlich dem Schema:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 1896, S. 552.



Ein weiterer, in die Reihe C_nH_{2n-4} gehöriger Kohlenwasserstoff, das Nonon, C_9H_{14}, also das nächst niedere Homolog des Terpentinöls, ist von Tawildarow[1]) im Theer aufgefunden worden, und zwar in der nach dem Cumol übergehenden Portion zwischen 175 bis 190°. Beim Fractioniren ging das Meiste bei 174° über. Eine Reindarstellung dieses Körpers scheint nicht gelungen zu sein, und wird man daher seine Existenz wohl noch nicht als ganz sicher annehmen können.

Isomer mit den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe ist

Dihydrocymol, $C_{10}H_{16}$.

Diesen Kohlenwasserstoff erhielt Baeyer[2]) durch Erhitzen von Methyl-iso-propylsuccinylobernsteinsäureäther-Dibromid mit Chinolin. Er siedet bei 174°, riecht schwach terpentinartig und verharzt rasch an der Luft. Der Kohlenwasserstoff absorbirt Brom wie ein Terpen, entfärbt Chamäleonlösung und gehört seiner ganzen Entstehung nach unzweifelhaft zur Classe der Terpene. Mit seiner Darstellung ist somit endlich das Problem der künstlichen Darstellung eines Terpentinöles aus einfachsten Materialien (Essigsäure oder Aceton oder Bernsteinsäure) definitiv gelöst.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das von Tawildarow gefundene Nonon mit diesem Kohlenwasserstoff identisch ist, was aus der Uebereinstimmung der Siedepunkte hervorzugehen scheint, wenngleich die elementare Zusammensetzung auch geringe Abweichung zeigt. Die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe vorausgesetzt, wäre auch das in älteren Schriften behauptete Vorkommen von Cymol (p-Methylisopropylbenzol) im Steinkohlentheer durchaus nicht unwahrscheinlich.

Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, C_nH_{2n-6}.

Wir haben schon in der Einleitung (S. 11) gesehen, daß die Körper dieser Reihe, welche die große Classe der sogenannten aromatischen Verbindungen eröffnen, ganz specifisch charakteristisch für den Steinkohlentheer sind. Dieselben kommen zwar auch, aber nur ganz untergeordnet, im Theer von Holz, Braunkohlen, Schiefern ꝛc. vor[3]). Außerdem entstehen sie aber durch

[1]) Zeitschr. f. Chem. [2] 1868, 4, 278. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 232. — [3]) Markownikow (Ann. Chem. Pharm. 234, 89) hat in kaukasischem Petroleum große Mengen von Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol, Isodurol, Diäthyltoluol und andere Kohlenwasserstoffe der Formeln $C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_{12}H_{14}$ gefunden. Nachdem diese Beobachtung in neuester Zeit von Kraemer und Böttcher (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 601) durchaus bestätigt worden ist, wird es zweifelhaft, wie viel von den nach dem Durchleiten von Petroleumrückständen durch glühende Röhren aufgefundenen aromatischen Verbindungen neu gebildet, und wie viele schon präformirt waren.

eine große Menge von Reactionen, vor Allem durch die Wirkung der Hitze, theils aus ihren eigenen höheren Homologen oder anderen Derivaten, theils durch Zersetzung oder auch durch moleculare Condensation von Körpern der fetten Classe. Durch die Einwirkung höherer Hitzegrade, also z. B. beim Leiten der Dämpfe resp. Gase durch glühende Röhren, bekommt man Benzol nicht allein aus Toluol, Xylol, Styrol ꝛc., sondern auch aus Alkohol, Essigsäure, Aethylen, Methan, wobei häufig neben der Bildung des Benzols einerseits diejenige von Naphtalin andererseits einhergeht, z. B.:

$$4\,C_7H_8 = 3\,C_6H_6 + C_{10}H_8 + 6\,H.$$

Selbstverständlich entstehen in ganz ähnlicher Weise noch höher condensirte Molecüle, wie Anthracen, Phenanthren, Chrysen ꝛc., unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff. Durch Leiten der gemischten Dämpfe von Benzol und Toluol durch glühende Röhren erhielt Carnelley[1]) Naphtalin, Diphenyl, Paratolylphenyl, Orthoparaditolyl, zwei Methylendiphenylene, Phenanthren, Anthracen, Paradiphenylbenzol, einen Kohlenwasserstoff, $C_{32}H_{28}$, einen flüssigen Kohlenwasserstoff mit Schmelzpunkt 13° und Sp. 293 bis 316°, zwei andere flüssige Kohlenwasserstoffe oder Mischungen solcher, bei 359 bis 383° und bei 404 bis 427° siedend, und festes schwarzes Bitumen. Nach Obigem versteht man es, warum (S. 30) die trockene Destillation bei niedrigerer Temperatur mehr fette Körper und weniger permanente Gase, diejenige bei höherer Temperatur mehr aromatische Körper und mehr permanente Gase ergiebt, und warum man durch Leiten von mehreren Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (aus Holz- und Braunkohlentheer, Petroleum ꝛc.) Benzol und dessen Derivate in großen Mengen darstellen kann (S. 121; vergl. jedoch unter Anm. 1 a. v. S.).

Wir werden am Schlusse dieses Capitels auf diese Verhältnisse zurückkommen und der Theorie der Theerbildung eine besondere Betrachtung widmen, was uns schon um deswillen angebracht erscheint, da die hier in Betracht kommenden neueren Arbeiten von Kraemer und seinen Mitarbeitern, sowie von K. E. Schulze, Heusler, Haber und Anderen sich nur im Zusammenhange in verständlicher Weise wiedergeben lassen.

Benzol, C_6H_6.

Syn. Benzin (dieses Wort wird jetzt gewöhnlich für die leichten Petroleum-Kohlenwasserstoffe oder auch für variable Mischungen von Benzol, Toluol u. s. w. gebraucht), Phenylwasserstoff. Es wurde entdeckt 1825 von Faraday in der aus comprimirtem Oelgase sich abscheidenden Flüssigkeit. Mitscherlich stellte es 1833 durch trockene Destillation von benzoesaurem Kalk dar und gab ihm die jetzt angenommene empirische Formel, sowie auch seinen Namen; auch entdeckte er das Nitrobenzol. Im Steinkohlentheer will es zuerst Leigh entdeckt haben; seine darauf bezügliche Mittheilung sei der britischen Naturforscherversammlung 1842 vorgelegt, aber durch ein Versehen in deren Berichten nicht erwähnt worden[2]). Jedenfalls blieb diese Beobachtung unbekannt und ganz

[1]) Journ. Chem. Soc. Nov. 1880, p. 701. — [2]) Monit. scient. 1865, p. 446.

unfruchtbar; der eigentliche Ruhm, das Benzol im Steinkohlentheeröl entdeckt und bestimmt durch seine Verwandlung in Nitrobenzol und Anilin erkannt zu haben, gebührt jedenfalls A. W. Hofmann (1845)[1]), und die Methode, nach welcher es in beliebigen Mengen aus dem Steinkohlentheer gewonnen werden konnte, wurde in seinem Laboratorium von Charles Mansfield[2]) ausgearbeitet. Derselbe führte auch die fabrikmäßige Darstellung des Benzols im Großen aus; er beschrieb schon ganz genau das Princip der Dephlegmation, durch welches man die einzelnen Kohlenwasserstoffe von einander trennen kann, und wies mit aller Bestimmtheit darauf hin, daß hierfür die in der Spiritusrectification gebräuchlichen Apparate, sogar mit größerem Vortheil als beim Spiritus selbst, angewendet werden könnten[3]), eine Hinweisung, welche überall irriger Weise als von E. Kopp ausgegangen bezeichnet wird, während dieser davon erst 1860[4]) spricht. Mansfield fiel seiner Entdeckung zum Opfer; als er am 17. Februar 1854 mit der Destillation von Benzol in ziemlich großem Maßstabe zur Ausstellung in Paris beschäftigt war, stieg die in der Retorte siedende Flüssigkeit über und entzündete sich, wobei er so schwere Brandwunden davon trug, daß er diesen wenige Tage darauf erlag.

Mansfield benutzte auch schon die (übrigens schon von Faraday beobachtete) Eigenschaft des Benzols, bei 0° zu krystallisiren, zu seiner Darstellung im Zustande völliger Reinheit. Man preßt das flüssig Gebliebene ab und wiederholt, wenn nöthig, diese Operation. Hofmann[5]) hat indessen gezeigt, daß hierbei die Krystalle leicht Mutterlauge einschließen und das Product dadurch doch toluolhaltig bleibt. Man soll daher die Bildung größerer Krystalle verhüten und durch Luftdruck die Mutterlauge vollständig davon trennen, wozu er einen für Laboratoriumszwecke bestimmten kleinen Apparat beschreibt.

Das Benzol entsteht einerseits durch Synthese (Condensation) aus dem Acetylen und anderen fetten Körpern von einfacher Molecularconstitution, andererseits durch Zerfallen von complicirter zusammengesetzten Verbindungen, sowohl der fetten als der aromatischen Classe, in beiden Fällen durch die Einwirkung von starker Hitze. In verschlossenen Röhren auf 400° erhitzt, bleibt es unverändert. Es stellt also einen der beständigsten organischen Körper vor, zerfällt übrigens beim Durchleiten durch glühende Röhren ebenfalls unter Bildung von höher condensirten Kohlenwasserstoffen, namentlich Diphenyl [Berthelot, Schulze[6]), Schmidt[7]), Behr und van Dorp[8])]. Mit Aethylen zusammen durch glühende Röhren geleitet, giebt es Styrol, Naphtalin, Diphenyl, Acenaphten, Anthracen ꝛc. (Berthelot); alle diese Körper werden sich daher nothwendig im rohen Leuchtgase und in dessen Theer finden müssen.

Nach einer Beobachtung von Watson Smith[9]) entsteht auch Benzol durch Einwirkung von Kohle auf Phenol: $C_6H_5OH + C = C_6H_6 + CO$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 204. — [2]) E. P. 11960, vom 11. Nov. 1847. — [3]) Vortrag in der Royal Institution vom 27. April 1849, übersetzt im Moniteur scientifique 1865, p. 440. — [4]) Monit. scient. 1860, p. 829. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, S. 162. — [6]) Ann. Chem. 174, 201. — [7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1365. — [8]) Ibid. 1873, S. 723. — [9]) Chem. Ind. 1891, S. 77.

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Sein Siedepunkt wird angegeben = 80 bis 81° (Mansfield), 80,4° bei 760 mm Druck (Kopp), 80,1° (Warren), 80,36° bei 760 mm Druck (Regnault). Nach Adrieenz[1]) siedet das Benzol aus Theer bei 80,53 bis 80,62°; das aus Benzoesäure bei 80,60 bis 80,67°. Die Temperatur einer siedenden Mischung von Benzol und Wasser ist nach Naumann[2]) 68,5°, diejenige der Dämpfe 69,1°. Bei 0° erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche bei 4,45° (Regnault) oder 7° (Mitscherlich) schmilzt. Die Krystalle sind nach Groth[3]) orthorhombische Prismen, deren Axen $a:b:c$ im Verhältniß 0,891 : 1 : 0,799 stehen. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Kopp bei 0° 0,8991, nach Mendelejeff bei 15° 0,8841, nach Warren bei 0° 0,8957, bei 15° 0,8820. Der Ausdehnungscoefficient beträgt nach Kopp bei t^0 (zwischen 11,4 und 81,4°):

$$V_t = 1 + 0{,}001171626\,t + 0{,}00000127755\,t^2 + 0{,}00000000080648\,t^3.$$

Adrieenz[4]) giebt folgende Tabelle des specifischen Gewichts von Benzol (aus Benzoesäure) bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	Specif. Gew.	Volumen	Temp.	Specif. Gew.	Volumen
0°	0,90023	1	45°	0,85291	1,05550
5	0,89502	1,00582	50	0,84748	1,06228
10	0,88982	1,01169	55	0,84198	1,06924
15	0,88462	1,01764	60	0,83642	1,07637
20	0,87940	1,02367	65	0,83078	1,08370
25	0,87417	1,02979	70	0,82505	1,09123
30	0,86891	1,03603	75	0,81923	1,09898
35	0,86362	1,04238	80	0,81331	1,10696
40	0,85829	1,04887			

Das specifische Gewicht des Benzols aus Theeröl fand er bei 0° zu 0,90122 und 0,90129.

Die specifische Wärme des Benzols ist nach Kopp zwischen 19 und 46° = 0,450. Sein Brechungsindex ist nach Gladstone[5]) bei 9° für die Linie A 1,4593, für D 1,5050, für H 1,5307; nach Adrieenz[6]) bei 15,2° für D = 1,4957.

Nach Stohmann, Kleber und Langbein[7]) beträgt die Verbrennungswärme des Benzols auf ein Formelgewicht bei constantem Druck bezogen 779,5 Cal. Die Capillarconstante wurde von J. B. Cohen[8]) zu 83,65 mm bei 15° C. gefunden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 441. — [2]) Ibid. 1877, S. 142. — [3]) Poggend. Ann. 141, 31. — [4]) Loc. cit. — [5]) Chem. Soc. Journ. 1881, 23, 152. — [6]) Loc. cit. — [7]) Journ. f. pr. Chem., N. F. 40, 70; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, Ref. S. 527. — [8]) Chem. News 1886, 54, 306.

In chemischer Beziehung ist das Benzol nicht nur von außerordentlich großer Bedeutung für die Industrie, sondern noch mehr für die theoretische Chemie. Das ungeheure Heer der „aromatischen Verbindungen", mit dem sich jetzt die Mehrzahl der theoretischen Chemiker beschäftigt, leitet sich sämmtlich vom Benzol her. Es würde wohl als eine nahezu unmögliche Aufgabe erscheinen, sich in diesem unabsehbaren Gebiete zurechtzufinden, wenn nicht Kekulé's berühmte Constitutionstheorie des Benzols Licht und Ordnung hineintrüge. Man kann mit Bestimmtheit sagen, daß ohne eine solche Theorie nicht entfernt so viele und so wichtige aromatische Verbindungen entdeckt worden wären, als dies der Fall ist. Kekulé's Hypothese ist unstreitig eine der bahnbrechendsten und fruchtbarsten, welche je in der Chemie aufgestellt worden sind.

Fast alle Chemiker sind (mit Kekulé) darüber einig, daß die sechs Kohlenstoffatome des Benzols in geschlossener Verkettung mit einander stehen, und daß von den vier Valenzen (Verbindungseinheiten) jedes Atoms drei an andere Kohlenstoffatome desselben Kernes gebunden sind, während die vierte Valenz durch Wasserstoffatome gesättigt ist. Aber über die Art der Bindung jener drei Valenzen gehen die Ansichten aus einander, und es scheint hier nicht am Orte, auf diese noch nicht abgeschlossenen Theorien einzugehen.

In der Regel bezeichnet man schon der Einfachheit wegen das Benzol durch ein einfaches Sechseck, und seine Derivate durch Anfügung der betreffenden Gruppen an dessen Ecken, während die leeren Ecken mit Wasserstoff besetzt zu denken sind.

Das Benzol ist in Wasser sehr wenig löslich, immerhin aber so weit, daß es ihm seinen Geruch mittheilt. In Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton ꝛc. ist es leicht löslich. Seinerseits löst es Jod, Schwefel[1]), Phosphor (in der Wärme) und mit großer Leichtigkeit Fette, ätherische Oele, Harze ꝛc. Es ist leicht entzündlich, und giebt namentlich auch leicht brennbare Dämpfe, weshalb bei seiner Aufbewahrung in größeren Mengen Vorsicht zu beobachten ist. Es brennt dabei mit stark rußender Flamme. Wenn man Leuchtgas durch Benzol leitet, so wird dessen Leuchtkraft ungemein erhöht. Berthelot schreibt sogar die Leuchtkraft des Leuchtgases ganz wesentlich dem Benzol zu, welches es enthält, während man früher dafür speciell nur die Körper der Aethylenreihe in Anspruch genommen hatte. Bestätigt wird dies durch Untersuchungen von Knublauch und wird jetzt wohl ziemlich allgemein als richtig angenommen. Selbst atmosphärische Luft, durch Benzol geleitet, giebt ein mit heller Flamme brennendes Gemisch, worauf gerade Mansfield (es war ja vor Entdeckung der Anilinfarben) seine Haupthoffnungen auf eine industrielle Verwerthung des Benzols gründete. Eine quantitative Untersuchung der Leuchtkraft des Benzols, wenn es in Dampfform mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen gemischt ist, rührt von Frankland und Thorne her.

[1]) Die bei höherer Temperatur sehr bedeutende Löslichkeit des Schwefels in Benzol und außerdem (auch schweren) Steinkohlentheerölen ist ausführlich untersucht worden von E. Pelouze jun. (Compt. rend. 68, 1179; 69, 56; Dingl. Journ. 193, 152, 513; Wagner's Jahresber. 1869, S. 67).

Beim Einathmen bringt Benzol zuerst eine Beschleunigung des Pulsschlages, hierauf Betäubung, und in größeren Dosen (z. B. für eine Katze 50 g) den Tod hervor. Bei Menschen verursacht die Einathmung von 10 g Benzol Kopfweh, Schwindel, Brech- und Hustenreiz und Schläfrigkeit. 40 bis 50 g verursachen Anästhese, ähnlich wie Chloroform, mit starker Schweißabsonderung, zuweilen mit allen Symptomen der Trunkenheit. Die Arbeiter klagen oft über „Ameisenkriechen" und Trockenheit der Haut, in Folge davon, daß die Talgsubstanzen der Haut aufgelöst werden. Trotzdem sind die in Kautschukfabriken beschäftigten Arbeiter, welche beständig Benzoldämpfen ausgesetzt sind, von normaler Gesundheit.

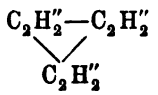
Die Veränderungen des Benzols beim Leiten durch glühende Röhren sind schon oben (S. 159) angeführt worden.

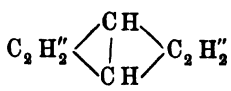
Concentrirte Schwefelsäure greift bei gewöhnlicher Temperatur das Benzol nur sehr wenig an, weshalb man es durch Behandlung damit von seinen Verunreinigungen großentheils befreien kann (siehe Cap. 10). Selbst dann enthält gewöhnliches Benzol etwas Thiophen, welches durch gründlicheres Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure entfernt werden kann, wenn man dies fortsetzt, bis die Indopheninreaction, d. h. die dem Isatin ertheilte blaue Farbe, verschwindet (V. Meyer). Bei längerer Einwirkung, besonders in der Hitze, entsteht Benzolmonosulfosäure, $C_6H_5 . SO_3H$, und bei sehr hoher Temperatur, oder noch leichter bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, Benzoldisulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Concentrirte Salpetersäure führt das Benzol in Nitrokörper (Mono- oder Dinitrobenzol) über, worauf seine Erkennung und Bestimmung und großentheils seine technische Verwendung beruht. Oxydirende Reagentien, wie Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd, Chromsäure ꝛc., greifen es nur schwierig und unter Bildung complicirter Producte an. Chlor und Brom geben damit Additions- und Substitutionsproducte.

Bei der Reduction durch rauchende Jodwasserstoffsäure[1]) im geschlossenen Rohre liefert das Benzol neben Condensationsproducten lediglich Hexahydrobenzol, C_6H_{12}, vom Siedepunkt 69 bis 71°, welches auch Baeyer[2]) durch Behandeln des p-Glycols des Hexamethylens mit Jodwasserstoff als schwach nach Petroleum riechendes, farbloses Oel erhalten hat. Die Ansicht Berthelot's, daß sich bei der Jodwasserstoffreaction auch die Zwischenproducte C_6H_8 und C_6H_{10} bilden, ist nach Kishner[3]) unzutreffend. Diese Hydrobenzole erhielt Baeyer, und zwar das Dihydrobenzol durch Erhitzen des p-Hexamethylenglycoldibromids mit Chinolin und das Tetrahydrobenzol aus Bromcyklohexan und Chinolin. Ersteres färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure blau und liefert ein Tetrabromid, letzteres färbt sich gelb, siedet bei 82°, riecht lauchartig und bildet ein Dibromid.

Im Hinblick auf die Existenz des Phenanthrens und Anthracens halten Kraemer und Spilker[4]) die Existenz eines zweiten Benzols nicht für unmöglich; welches der beiden möglichen Benzole, entsprechend den Formelbildern

[1]) Kishner, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1891, S. 20; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref., S. 559. — [2]) Ibid. 1893, S. 229. — [3]) Ibid. 1893, Ref., S. 96. — [4]) Ibid. 1896, S. 552.





das uns gegenwärtig bekannte ist, läßt sich vorerst mit Sicherheit nicht sagen (s. die theoretischen Betrachtungen am Schlusse dieses Capitels.).

Toluol, $C_7H_8 = C_6H_5 . CH_3$.

Syn. Methylbenzol. Es wurde entdeckt 1838 von Pelletier und Walter in den Condensationsproducten von der Harzgasbeleuchtung und „Retinaphte" genannt. Später erhielt es Deville durch trockene Destillation des Tolubalsams, woher sein Name stammt, den ihm Berzelius gegeben hat. Im Steinkohlentheer wurde es von Mansfield[1]) gefunden, und seitdem in vielen Mineralölen ꝛc. Seine Bildung, zugleich mit den analogen Verbindungen, wird am Schlusse dieses Capitels besprochen werden. Es wird in großen Mengen und, wenn man will, im Zustande ziemlich großer Reinheit in industriellem Maßstabe aus dem Steinkohlentheer erhalten, und findet eine sehr umfangreiche Anwendung, theils zur Darstellung von in Farbstoffe eingehenden Derivaten, theils als Auflösungsmittel. Im Zustande absoluter chemischer Reinheit ist es jedoch nur sehr schwer und umständlich herzustellen, weil ihm die Krystallisationsfähigkeit des Benzols abgeht.

Es kann der Theorie nach nur ein Toluol geben, und daß wirklich alle Toluole, aus ganz verschiedenen Quellen herstammend, identisch sind, ist von Berthelot[2]) und Rosenstiehl[3]) erwiesen worden.

Toluol ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt ist nach Wilson bei 110°, nach Wilbrand und Beilstein 111°, nach Warren 110,3°. Es wird bei —20° noch nicht fest. Sein specifisches Gewicht ist nach Warren bei 0° 0,8824, bei 15° 0,8720; nach Louguinine bei 0° 0,8841, bei 15° 0,8702; Letzterer giebt folgende Formel für sein Volumen bei der Temperatur t, wenn dasjenige bei 0° = 1 ist:

$$V_t = 1 + 0{,}001028t + 0{,}000001779t^2.$$

Deville giebt seinen Brechungsindex = 1,4899 an.

Die Capillarconstante des Toluols fand J. B. Cohen[4]) zu 83,95 mm bei 15° C.

Der Geruch des Toluols ist ein wenig verschieden von dem des Benzols. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, theilt ihm aber seinen Geruch mit; mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ꝛc. ist es mischbar. Es löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette ꝛc. Entzündet brennt es mit heller, sehr stark rußender Flamme. Durch glühende Röhren geleitet, giebt es Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren ꝛc.

Nach Berthelot besitzt das Toluol eine ähnliche Fähigkeit wie das Terpentinöl, den Sauerstoff activ zu machen; wenn man Toluol mit einer sehr

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. I, p. 244. — [2]) Bull. Soc. chim. 1869, p. 381. — [3]) Ibid. 1869, p. 385. — [4]) Loco cit.

verdünnten lauwarmen Lösung von Indigo in Gegenwart von Luft schüttelt, so tritt Entfärbung ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Toluol in der Wärme bei längerem Schütteln; rauchende Schwefelsäure thut es viel schneller. Es bilden sich dabei zwei isomere Sulfosäuren. Salpetersäure von weniger als 1,42 specifischem Gewicht wirkt in der Kälte nicht auf Toluol; aber rauchende Salpetersäure wirkt heftig darauf ein, noch heftiger als auf Benzol, unter Bildung von Nitroproducten bis zum Trinitrotoluol. Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat) verwandeln es in Benzoesäure, aber nur schwierig und mit großem Verluste, so daß diese directe Oxydation bis jetzt kaum als technischer Proceß ausgeführt wird. Durch Bleioxyd wird das Toluol bei einer Temperatur unter 335° in Benzol übergeführt:

$$C_6H_5(CH_3) + 3\,PbO = 3\,Pb + C_6H_6 + H_2O + CO_2$$ [1]).

Dihydrotoluol, C_7H_{10},

entsteht durch Reduction von Toluol mit Jodphosphonium. Siedepunkt 105 bis 108°.

Tetrahydrotoluol, C_7H_{12},

ist in der Harzessenz [2]) aufgefunden worden, absorbirt lebhaft Sauerstoff und siedet bei 103 bis 105°.

Hexahydrotoluol, C_7H_{14} (Heptanaphten),

entsteht durch Reduction von Toluol mit Jodwasserstoffsäure bei 280°. Es siedet bei 97° und wird in der Kälte von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen, in der Wärme dagegen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Bildet sich auch aus Tetrahydrotoluol durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Xylole, $C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$.

Syn. Dimethylbenzole. Das Xylol (d. h. ein Gemenge der Isomeren) wurde 1850 von Cahours im rohen Holzgeist entdeckt. Im Steinkohlentheer wiesen es Ritthausen und Church nach; Mabery fand Xylol im Rohöl der Ventura-Countyfelder (Californien) neben einigen Naphtenen. In letzter Zeit ist es von Friedel und Crafts synthetisch erhalten worden durch Behandlung von Benzol oder Toluol mit Chlormethyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Das Xylol des Steinkohlentheers, selbst wenn es von seinen Homologen ganz befreit war, zeigte noch immer große Verschiedenheit der Eigenschaften in den Händen verschiedener Beobachter. In dem höchst gereinigten Zustande zeigt es einen Siedepunkt von 138 bis 140°, und bei 0° ein specifisches Ge-

[1]) Vincent, Compt. rend. 110, 907. — [2]) Renard, Ann. chim. phys. [6] 1, 231.

wicht von 0,877. Sein Volumen zwischen 0° und 100° wird nach Louguinine durch die Formel:

$$V_t = 1 + 0{,}0009506t + 0{,}000001632t^2$$

ermittelt. Wenn man Wasserdampf in Xylol einströmen läßt, so wird es davon mit fortgerissen. Der gemischte Dampf hat eine Temperatur von 91,5° und enthält auf 100 Thle. Xylol 44 Thle. Wasser, unabhängig von der Form des Gefäßes und der Schnelligkeit der Destillation[1]).

Durch Fittig's Untersuchungen[2]) wurde zuerst (1869) nachgewiesen, daß das Steinkohlentheerxylol kein einheitlicher Körper ist. Nach Fittig enthielt es 90 Proc. Metaxylol und 10 Proc. Paraxylol. O. Jacobsen[3]) hat jedoch auch Orthoxylol nachgewiesen, und schätzte damals das Verhältniß auf 70 bis 75 Metaxylol, 20 bis 25 Paraxylol und 10 bis 15 Orthoxylol; jedenfalls wird es in verschiedenen Theeren nicht ganz gleich bleiben.

Rohxylol, d. h. solches, welches nicht mit Schwefelsäure behandelt worden ist, die viel Orthoxylol auflöst, muß viel mehr Orthoxylol enthalten, als von Jacobsen in dem gereinigten Artikel aufgefunden wurde, den er untersucht hatte. Diese, in der ersten Auflage dieses Werkes (S. 43) aufgestellte Vermuthung ist von Jacobsen selbst[4]) bestätigt worden, indem er später bis 25 Proc. Orthoxylol in roher Steinkohlentheernaphta auffand.

Folgendes sind die Eigenschaften der einzelnen Xylole:

Orthoxylol, $C_6H_4\begin{matrix}-CH_3\,(1)\\-CH_3\,(2)\end{matrix}$, farblose Flüssigkeit, deren angenehmer aromatischer Geruch verschieden von dem seiner beiden Isomeren ist. Siedepunkt 141 bis 142°, wird bei —22° noch nicht fest. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure und bildet dabei nur eine Sulfosäure. Verdünnte Salpetersäure giebt damit Orthotoluylsäure vom Schmelzpunkt 102°; Kaliumpermanganat giebt Phtalsäure; Chromsäure verbrennt sie ganz. Das Sulfochlorid schmilzt bei 52°, das Sulfamid bei 144°. Capillarconstante 86,95 Proc. bei 152°[5]).

Metaxylol (Syn. Isoxylol), $C_6H_4\begin{matrix}-CH_3\,(1)\\-CH_3\,(3)\end{matrix}$. Siedepunkt 139°. Ebenfalls löslich in concentrirter Schwefelsäure, wobei zwei Sulfosäuren entstehen. Verdünnte Salpetersäure giebt bei 106° schmelzende Metatoluylsäure; Kaliumpermanganat und Chromsäure bilden Isophtalsäure. Sie giebt zwei Sulfochloride, das eine vom Schmelzpunkt 34°, das andere flüssig, und zwei Sulfamide, Schmelzpunkt 137 und 96°. Spec. Gew. bei 19° = 0,8668.

Paraxylol, $C_6H_4\begin{matrix}-CH_3\,(1)\\-CH_3\,(4)\end{matrix}$, schmilzt bei 15° [nach Reißert[6]) bei 13,00°] und siedet bei 137,5 bis 138°. Hat (wie das vorige) einen eigenthümlichen, von dem des Benzols verschiedenen Geruch. Glinzer und Fittig

---

[1]) Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 1426. — [2]) Annal. Chem. Pharm. 153, 265. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 1009. — [4]) Ibid. 1881, S. 2628. — [5]) C. Cohen, Chem. News 1886, 54, 306. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, 2, 2242.

geben das specifische Gewicht eines noch nicht völlig reinen Paraxylols = 0,8625 bei 18,5° an. Es wird von concentrirter Schwefelsäure selbst in der Wärme sehr wenig angegriffen, wohl aber von schwach rauchendem Vitriolöl, welches es unter Bildung einer Sulfosäure löst, die man durch Zusatz von etwas Wasser niederschlagen und durch Umkrystallisiren reinigen kann; durch trockene Destillation derselben kann man reines Paraxylol regeneriren. Zugleich giebt dies den Weg an, auf welchem man es isoliren kann. Verdünnte Salpetersäure giebt bei 178° schmelzende Paratoluylsäure; Kaliumpermanganat und Chromsäure bilden Terephtalsäure. Das Sulfochlorid schmilzt bei 26°, das Sulfamid bei 148°. Die drei Isomeren werden nach Jacobsen in folgender Weise von einander getrennt. Man verwandelt sie durch Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfosäuren; die überschüssige Schwefelsäure wird möglichst durch kohlensauren Kalk entfernt, die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuß von Natriumcarbonat versetzt und das Filtrat so weit eingedampft, daß beim Erkalten eine erhebliche Ausscheidung von Salz stattfindet. Dieses ist orthoxylolsulfosaures Natron, welches durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann, während die Mutterlaugen metaxylolsulfosaures Natron enthalten. Aus diesen Salzen gewinnt man die entsprechenden Kohlenwasserstoffe durch trockene Destillation oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 195°. Uebrigens enthält das Theerxylol auch noch einen bisher noch nicht untersuchten paraffinartigen Körper, welcher selbst durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unangegriffen bleibt (vgl. Levinstein's Verfahren im 11. Capitel, sowie die Verfahren von Reuter, Börnstein und Kleemann am gleichen Orte).

Dihydroxylole, C_8H_{12}.

Dihydro-o-Xylol, synthetisch erhalten, nach Campher und Terpentin riechende, bei 134° siedende Flüssigkeit.

Dihydro-m-Xylol, synthetisch erhalten, von xylolähnlichem Geruch, siedet bei 132 bis 134°. Bildet ein bei 280 bis 285° siedendes Polymer.

Dihydro-p-Xylol siedet bei 133 bis 134°, riecht terpentinartig und ist gleichfalls nur synthetisch erhalten.

Tetrahydroxylole, C_8H_{14}.

In der Harzessenz findet sich ein Tetrahydroxylol, $C_6H_8(CH_3)_2$, vom Siedepunkt 129 bis 132°, welches mit Brom ein Xyloldibromid vom Schmelzpunkt 246° bildet.

Tetrahydro-m-Xylol, $C_6H_3(\overset{1:3}{CH_3})_2$, aus Oxycampherſäure erhalten, siedet bei 118 bis 122° und besitzt terpentinähnlichen Geruch.

Hexahydroxylole, C_8H_{16}.

Hexahydro-m-Xylol (Octonaphten), $C_6H_{10}(\overset{1:3}{CH_3})_2$. In der Harzessenz aufgefunden, Siedepunkt 117 bis 118°, von petrolartigem Geruch.

Isooctonaphten, C_8H_{16}, kommt zusammen mit dem vorigen im kaukasischen Petroleum vor; Siedepunkt 122,3°.

Hexahydro-p-Xylol, $C_6H_{10}\overset{1:4}{(CH_3)_2}$, synthetisch erhalten, siedet bei 137,6° und liefert mit Salpeterschwefelsäure Trinitroparaxylol.

Trimethylbenzole, $C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$.

Daß Körper der empirischen Formel C_9H_{12} im Steinkohlentheer vorkommen, ist schon 1848 von Mansfield (loc. cit.) gefunden worden; jedenfalls hatte er aber nur eine unreine Substanz vor sich. Er sowie die späteren Chemiker noch eine Reihe von Jahren lang glaubten es dabei mit einem einheitlichen Körper zu thun zu haben, der mit dem von Pelletier und Walter 1837 aus Harzöl erhaltenen Retinyl, oder dem von Gerhardt und Cahours aus Cuminsäure erhaltenen Cumol (Propylbenzol) identisch sei. Sehr häufig verwechselte man auch Xylole mit Cumol. Genauer zeigte dies Beilstein[1]), welcher die von den Homologen getrennte Substanz als Pseudocumol beschrieb. Schon Warren[2]) hatte sie im ähnlichen Zustande bei 169,8° siedend erhalten. Aber erst Fittig und seine Schüler[3]) bewiesen, daß das Beilstein'sche Pseudocumol ein Gemenge zweier Isomeren, beides Trimethylbenzole, sei, nämlich des jetzt speciell sogenannten Pseudocumols (1, 2, 4) und des Mesitylens (1, 3, 5). Daneben hat übrigens O. Jacobsen[4]) noch ein bei 170 bis 171° siedendes Paraffin von der Formel $C_{10}H_{22}$ nachgewiesen. Nach K. E. Schulze[5]) enthält der zwischen 170 bis 200° siedende Antheil der neutralen Steinkohlentheeröle etwa 15 Proc. Trimethylbenzole.

Die Reindarstellung beider Kohlenwasserstoffe ist namentlich von O. Jacobsen[6]) beschrieben worden, ist aber ein so umständlicher Proceß, daß an eine technische Verwerthung desselben sicher nicht zu denken ist.

Engler[7]) hat sowohl Pseudocumol als Mesitylen in verschiedenen Petroleumsorten aufgefunden; ebenso Markownikow (vergl. S. 150 u. f.).

Pseudocumol, $C_6H_3\begin{matrix}-CH_3(1)\\-CH_3(2)\\-CH_3(4)\end{matrix}$, siedet bei 169,5°[8]). Sein Geruch ist verschieden von dem der niedrigeren Homologen. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, aber sehr wenig löslich in Eisessig (wie auch Mesitylen). Mit rauchender Schwefelsäure behandelt, löst es sich (wie Mesitylen) unter Bildung einer Sulfosäure.

Mesitylen, $C_6H_3\begin{matrix}-CH_3(1)\\-CH_3(3)\\-CH_3(5)\end{matrix}$, entdeckt von Kane[9]), durch Behandlung von Aceton mit Schwefelsäure, von Fittig im Steinkohlentheer. Siedet bei 163° (Fittig); Geruch etwas knoblauchartig. Bildet nach K. E. Schulze

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 32. — [2]) Chem. News 12, 292. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 139, 184; 145, 137; 150, 257, 283, 292. — [4]) Ann. d. Chem. 184, 179. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 409. — [6]) Ibid. 1876, S. 256. — [7]) Ibid. 1885, S. 2234. — [8]) Jacobsen, Ibid. 1886, S. 2513. — [9]) Poggend. Ann. 44, 474.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 410) den Hauptbestandtheil der im Theer vorkommenden Trimethylbenzole.

Hemellithol, $C_6H_3\begin{matrix}-CH_3(1)\\-CH_3(2)\\-CH_3(3)\end{matrix}$, entdeckt von O. Jacobsen[1]) und von demselben später im Steinkohlentheer gefunden[2]). H. Krömer[3]) fand sowohl Hemellithol als auch Mesitylol im käuflichen Pseudocumidin; Hemellithol zeigt den Siedepunkt 175 bis 175,5°; erstarrt noch nicht bei —20°.

Isomer mit den Xylolen ist das

Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$,

welches erst vor wenigen Jahren von Noelting und Palmar[4]) als Bestandtheil des Steinkohlentheers entdeckt wurde. Sie fanden diesen Kohlenwasserstoff in einer Menge von etwa 10 Proc. im technischen Xylol des Handels. Sein Vorkommen unter den Producten des Steinkohlentheers ist um deswillen interessant, weil es der erste Kohlenwasserstoff mit längerer Seitenkette war, der darin nachgewiesen wurde. Brochet[5]) erhielt das Aethylbenzol synthetisch durch Erhitzen von Benzol mit Alkohol und Schwefelsäure im Einschmelzrohre bei 170° nach der von Kraemer und Spilker angegebenen Methode. Es bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Geruch des Xylols und dem Siedepunkte 137°.

Friedel und Crafts beschrieben eine, für technische Zwecke kaum in Betracht kommende Trennungsmethode des Aethylbenzols von den Xylolen mittelst der Bromderivate (Compt. rend. **101**, 1218).

Andere Homologe des Benzols mit längeren Seitenketten sind bislang im Steinkohlentheer nicht nachgewiesen worden, kommen aber sicher darin vor[6]).

Tetramethylbenzole, $C_{10}H_{14} = C_6H_2(CH_3)_4$.

K. E. Schulze[7]) fand das Durol 1, 2, 4, 5 in der zwischen 180° und 200° siedenden Fraction des Steinkohlentheers, nach Entfernung der basischen und phenolartigen Körper. Es bildet weiße Schuppen mit schwacher Fluorescenz, und riecht ähnlich dem Pseudocumol. Schmelzpunkt 80 bis 81°, Siedepunkt 196°; es sublimirt viel schwieriger als Naphtalin. Außerdem sind in demselben Oele, welches im Steinkohlentheer in beinahe ebenso großer Menge wie Benzol vorkommt, noch andere Isomere vorhanden; das Isomere 1, 2, 3, 5 sogar in größerer Menge als das eben beschriebene. Dagegen konnte das 1, 2, 3, 4-Tetramethylbenzol nicht aufgefunden werden. Der Gehalt der erwähnten neutralen Theerölfraction an Tetramethylbenzolen beträgt etwa 15 bis 20 Proc.[8]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 1857. — [2]) Ibid. 1886, S. 2517. — [3]) Ibid. 1891, S. 2407. — [4]) Ibid. 1891, S. 1955. — [5]) Compt. rend. 117, 115; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, Ref. S. 693. — [6]) Vergl. O. Jacobsen, Ibid. 1886, S. 2515. — [7]) Ibid. 1885, S. 3032. — [8]) K. E. Schulze, Ibid 1887, S. 410.

Styrol, $C_8H_8 = C_6H_5 . CH = CH_2$.

Syn. Cinnamen, Vinylbenzol. Gewöhnlich aus dem Storax oder Perubalsam gewonnen; von Berthelot[1]) synthetisch durch Condensation von Acetylen bei der Erweichungstemperatur des Glases oder besser durch Leiten eines Gemisches von Benzol und Aethylen durch rothglühende, oder noch besser durch weißglühende Röhren erhalten:

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_8H_8 + H_2.$$

Entsteht auch beim Erhitzen von α-Aethylphenylmercaptandisulfid[2]) glatt neben wenig Aethylbenzol und Diphenylthiophen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> CH . S — S . CH < \!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} = 2(C_6H_5 . CH = CH_2) + S + H_2S.$$

Diese Reactionen erklären das Vorkommen des Styrols im Steinkohlentheer, worin es Berthelot[3]) sowie Kraemer und Spilker[4]) nachgewiesen haben.

Farbloses, bewegliches Oel, von starkem aromatischem Geruch, zugleich an den des Benzols und den des Naphtalins erinnernd. Bei -20^0 wird es noch nicht fest, siedet bei 145^0, verflüchtigt sich aber schon rasch bei gewöhnlicher Temperatur, so daß es auf Papier keine bleibenden Fettflecken läßt. Specifisches Gewicht 0,876 bei 16^0. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Benzols völlig analog. Aetzkali ist ohne Wirkung darauf, rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine Sulfosäure, gewöhnliche Schwefelsäure nur in ein festes Polymeres, welches bei der Destillation wieder in Styrol übergeht. Chlor und Brom addiren sich direct zu ihm. Rauchende Salpetersäure löst es unter Bildung eines Nitrokörpers auf. In der Rothgluth spaltet es sich in Benzol und Acetylen:

$$C_8H_8 = C_6H_6 + C_2H_2,$$

oder, wenn gemischt mit Wasserstoff, in Benzol und Aethylen:

$$C_8H_8 + H_2 = C_6H_6 + C_2H_4,$$

also die umgekehrte Reaction wie die seiner Bildungsgleichung. Mit Aethylen erhitzt, giebt es Benzol und Naphtalin, mit Benzol erhitzt, Naphtalin und Anthracen. Es spielt also sicherlich eine wichtige Rolle bei der Bildung dieser höheren Kohlenwasserstoffe und ist gerade darum nicht mehr in sehr beträchtlicher Menge im Theer vorhanden. Nach Koenigs[5]) condensirt es sich auch leicht mit Phenolen.

Wie Kraemer und Spilker gefunden haben, ist das Styrol im Stande, sich bei Gegenwart von Schwefelsäure im einfach molecularen Verhältniß an andere Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Cumol ꝛc., anzulagern und damit wohl charakterisirte Verbindungen zu bilden, die unzersetzt destillirt werden können. Beim Ueberhitzen der Dämpfe dieser Kohlenwasserstoffe bilden sich

---

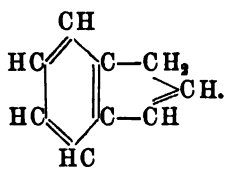
[1]) Compt. rend. 63, 481, 518, 792, 834; 68, 327. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 907. — [3]) Zeitschr. f. Chemie 1866, S. 736; Ann. Chem. 1867, Suppl. V, S. 367. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 3169 u. 3269. — [5]) Ibid. 1890, S. 3147.

unter Abspaltung von Methan und Wasserstoff glatt Anthracene, und zwar aus Toluolstyrol Anthracen, aus Xylolstyrol Methylanthracen und aus Cumolstyrol Dimethylanthracen.

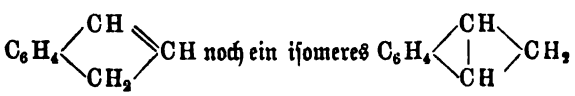
Inden, C_9H_8.

Das Inden wurde von Kraemer und Spilker[1]) in der zwischen 176 bis 182° siedenden Fraction des Rohbenzols entdeckt. Zu seiner Gewinnung löst man in dieser Fraction in der Wärme so viel Pikrinsäure auf, wie zur Bindung der vorher mittelst Brom titrirten Mengen ungesättigter Verbindungen beansprucht wird, und läßt erkalten. Das auskrystallisirende Pikrat enthält leicht etwas Cumaron, jedenfalls aber das gesammte vorhandene Naphtalin, da sein Pikrat am schwersten löslich ist. Man zerlegt es durch Einleiten eines starken Dampfstromes, wobei Ueberhitzung zu vermeiden ist, und bindet das Destillat wiederholt in toluolischer Lösung an Pikrinsäure. Hieraus erhält man bei abermaliger Spaltung mit Dampf den reinen Kohlenwasserstoff, und zwar in sehr beträchtlicher Menge, da 10 kg der erwähnten Fraction in der Regel 3 kg des neuen Kohlenwasserstoffs in rohem Zustande liefern, die bei wiederholter Reinigung auf etwa 2 kg zurückgehen.

Das Inden ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 177 bis 178° uncorr. (179,5 bis 180,5 corr.) bei 757 mm Barometerstand. Beim Stehen nimmt es leicht eine gelblichgrüne Färbung an, die am Licht wieder verschwindet. Das specifische Gewicht des Indens beträgt 1,040 bei 15° C. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_9H_8 und seine Constitution ergiebt sich aus dem Schema



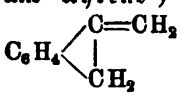
Es bildet somit den Uebergang vom Benzol zum Naphtalin. Die Orthostellung der mit dem Benzolkern verbundenen beiden Kohlenstoffatome ergiebt sich daraus, daß Derivate des Indens aus Naphtalin oder Phtalsäure erhalten werden oder bei der Oxydation letztere Säure liefern. Nach W. H. Perkin jun. und G. Révay[2]) ist es nicht ausgeschlossen, daß außer dem von Kraemer und Spilker entdeckten Inden:



existirt, welches das gleiche chemische Verhalten zeigen würde. Auf Grund der außerordentlichen Aehnlichkeit des Indens mit Styrol halten es Dennstedt

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 3276; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 734. — [2]) Ibid. 1893, S. 2251.

und Ahrens[1]) nicht für ausgeschlossen, daß demselben die Constitution



zukommt.

Durch nascirenden Wasserstoff läßt sich das Inden in äthylalkoholischer Lösung leicht reduciren, indem die doppelte Bindung durch Eintritt zweier Wasserstoffatome gelöst wird:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\CH_2\end{matrix}>CH + H_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2.$$

Das entstehende Hydrinden ist von Kraemer und Spilker[2]) gleichfalls unter den Bestandtheilen des Steinkohlentheers aufgefunden worden.

Nach den genannten beiden Autoren ist das Inden die Ursache gewisser Färbungen bei Behandlung verschiedener Theerproducte, z. B. von unreinem Naphtalin mit concentirter Schwefelsäure, und ähnlichen Ursachen dürfte auch die Rothfärbung des Phenols am Licht zuzuschreiben sein. Wie M. Dennstedt und C. Ahrens[3]) fanden, ist das Inden übrigens auch ein nicht unwesentlicher Bestandtheil des aus Leuchtgas durch Abkühlen auf —10° erhaltenen Condensationsproductes.

Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Entdeckt 1820 von Garden; zuerst genauer studirt von Laurent. Es entsteht durch die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen in unzähligen Fällen, aber erst bei ziemlich hohen Temperaturen, so daß Theere, welche bei sehr niederer Temperatur gewonnen werden, es gar nicht enthalten. Im Steinkohlentheer der Gasanstalten kommt es stets vor, aber in sehr wechselnder Menge; seitdem man in thönernen Retorten bei viel höherer Temperatur als früher in den gußeisernen Retorten arbeitet, ist seine Menge sehr gewachsen. Die Angabe von Calvert[4]), daß der Theer von Newcastler Kohle 58 Proc. Naphtalin enthalte, ist einfacher Unsinn. Für gewöhnlich dürfte ein Theer selten mehr als 5 bis höchstens 10 Proc. enthalten. Die Art seiner Bildung ist oben erklärt worden.

Es bildet im reinen Zustande weiße Krystallmassen, oder dünne, rhomboidale Blättchen; bei freiwilliger Verdunstung einer ätherischen Lösung erhält man monokline Prismen (Laurent). Es schmilzt bei 79°; sein Siedepunkt wird verschieden angegeben, nämlich von 212 bis 220°. Gewöhnlich nimmt man 217° oder 218° als die richtigste Zahl an. Specifisches Gewicht bei 15° = 1,1517, bei 18° 1,1508, bei 79,2° (seinem Schmelzpunkte) 0,9778, bei 100° = 0,9628 (vergl. mit Wasser von 0°). Geschmolzenes Naphtalin absorbirt nach Bohl[5]) eine große Menge Luft, welche es beim Erkalten wieder ausgiebt; sie sei viel sauerstoffreicher als die atmosphärische Luft.

Naphtalin verflüchtigt sich schon weit unter seinem Siedepunkte und läßt sich daher sowohl mit Wasserdämpfen als mit den Dämpfen leichter Theeröle

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 1331. — [2]) Ibid. 1896, S. 561. — [3]) Ibid. 1894, S. 601. — [4]) Compt. rend. 49, 262. — [5]) Journ. f. pr. Chem. 102, 29.

destilliren; deshalb erscheint es stets in Gesellschaft der letzteren in den rohen Theerölen. In einer ammoniakalischen Atmosphäre verflüchtigt es sich leichter als in Luft, Wasserstoff ꝛc. (Tieftrunck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 1466). Selbst bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich langsam und verbreitet dabei einen durchdringenden Theergeruch, welcher lange an Kleidern ꝛc. haftet und die Motten sowie anderes Ungeziefer fernhalten soll. Nach Ballo (Dingl. Journ. 202, 377) sei dieser Geruch dem Naphtalin nicht eigenthümlich, sondern komme von einem Gehalte an Leukolinöl her, doch zeigt auch das reinste darstellbare Naphtalin ganz deutlich einen, wenn auch nicht so stechenden und unangenehmen Geruch. Sein Geschmack ist beißend. Es brennt mit sehr stark rußender Flamme; aber wenn sein Dampf in geringer Menge dem Leuchtgase beigemengt ist, so erhöht er dessen Leuchtkraft ganz bedeutend.

Es ist unlöslich in kaltem [1]), aber nicht ganz unlöslich in heißem Wasser, so daß letzteres beim Erkalten sich milchig trübt. Sehr löslich ist es in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und Essigsäure. Namentlich ist es auch sehr löslich in Phenolen, aber bedeutend weniger in den schwereren indifferenten Theerölen. Im geschmolzenen Zustande löst es Phosphor, Schwefel, Indigo und einige Schwefelmetalle, welche beim Erkalten herauskrystallisiren. Nach v. Bechi [2]) lösen 100 Thle. absoluter Alkohol bei 15° 5,29 Thle., beim Siedepunkte beliebige Mengen Naphtalin; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 31,94 Thle., bei 100° beliebig viel Naphtalin.

Nach Fritzsche [3]) bildet das Naphtalin mit Pikrinsäure die Verbindung $C_{10}H_8 + C_6H_3(NO_2)_3O$, welche aus Aether in goldgelben Nadeln oder monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 149° krystallisirt und durch kochendes Wasser nur schwer zersetzt wird. Mit anderen Nitrokörpern bildet es folgende Verbindungen:

	Schmelzpunkt
mit m-Dinitrobenzol, dicke prismatische Nadeln .	52 bis 53°
„ p-Dinitrobenzol, feine weiße Nadeln . . .	118 bis 119°
„ Trinitrobenzol, sehr lange weiße Nadeln . .	152°
„ m-Dinitrotoluol, dicke prismatische Nadeln .	60 bis 61°
„ α-Trinitrotoluol, Nadeln	97 bis 98°
„ β-Trinitrotoluol, gelblichweiße Nadeln . .	100°
„ γ-Trinitrotoluol, feine gelblichweiße Nadeln .	98 bis 99°
„ Trinitroanilin, dicke orangegelbe Prismen . .	168 bis 169°
„ m-Dinitrophenol, gelbe Nadeln	213°
„ β-Trinitrophenol, gelbe Nadeln	72 bis 73°
„ γ-Trinitrophenol, goldgelbe Nadeln . . .	100°
„ Trinitro-o-Kresol, gelbliche Nädelchen . .	106°
„ Trinitro-m-Kresol, citronengelbe Nadeln .	126 bis 127°

[1]) Lupton (Chem. News 33, 90) bezweifelt dies, aber ohne positiven Gegenbeweis. — [2]) Jahresber. der Chem. 1857, S. 456; 1879, S. 376. — [3]) Hepp, Ann. Chem. Pharm. 215, 357; Henriques, ibid. 215, 321; Gruner, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 213; Liebermann u. Palm, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 377 u. a. m.

Die Alkalien wirken kaum auf Naphtalin; doch lösen alkalische Flüssigkeiten ein wenig davon. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit beim Erhitzen Sulfosäuren, und zwar unter 70° meist die α-Sulfosäure, bei 160° fast nur β-Sulfosäure. Dieses Verhalten ist sehr wichtig, weil die entsprechenden Naphtole nur aus den ihnen entsprechenden Sulfosäuren gemacht werden können. Chlor giebt damit sowohl Additions- als Substitutionsproducte; Salpetersäure Nitronaphtalin.

Die Constitution des Naphtalins ist namentlich durch die Arbeiten von Erlenmeyer[1]) und Gräbe[2]) vollständig aufgeklärt worden, und man nimmt allgemein an, daß dasselbe aus zwei mit zwei Kohlenstoffatomen an einander hängenden Benzolkernen bestehe.

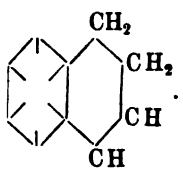
Zur Nachweisung von Naphtalin in einem Destillationsproducte behandelt Bohl dieses mit rauchender Salpetersäure, setzt viel Wasser zu, wäscht die unlösliche Nitroverbindung aus und bringt sie in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Einfach-Schwefelkalium und 1 Thl. Aetzkali; bei Spuren von Naphtalin entsteht eine prächtig violettblaue Lösung.

Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$.

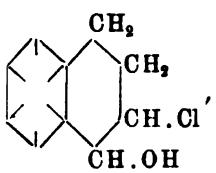
Entdeckt von Berthelot[3]) als Product der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Naphtalin; kommt nach ihm auch fertig gebildet im Steinkohlentheer vor.

Es ist eine wenig bewegliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruche, welche bei 200 bis 210° siedet. Sie wird von Brom heftig angegriffen und löst sich in der Kälte in rauchender Salpetersäure auf.

Nach E. Bamberger und Lodter[4]) entspricht das Naphtalindihydrür im Wesentlichen dem Aethylen. Seine Formel ist



Es vereinigt sich leicht mit den Elementen der unterchlorigen Säure zu dem Chlorhydrin:



von welchem sich ein dem gewöhnlichen Cholin entsprechendes, prachtvoll krystallisirendes Ammoniumchlorid:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 346. — [2]) Zeitschr. f. Chem. (2) 4, 114. — [3]) Bull. Soc. chim. 1868, 9, 287. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 1887.

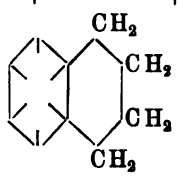
$$N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_{10}H_{10}OH \\ Cl \end{cases}$$

ableitet.

Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$,

kommt neben dem vorigen in geringer Menge vor und siedet gegen 190°. Seine anderen Eigenschaften ähneln denjenigen des vorigen Körpers.

Auch Kraemer und Spilker[1]) konnten den Kohlenwasserstoff aus Steinkohlentheer isoliren. Das β-Tetrahydronaphtalin wurde von Bamberger und Bordt[2]) auf synthetischem Wege durch Einwirkung einer siedenden Kupfervitriollösung auf Tetrahydronaphtylhydrazin als wasserhelles, leicht flüssiges Oel von intensivem Naphtalingeruch erhalten, welches unter einem Drucke von 708 mm bei 206° siedet. Es besitzt die Constitution



Das isomere α-Tetrahydronaphtalin erhielt Baeyer[3]) als eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 205°. Es bildet keine Pikrinsäureverbindung.

Naphtalinhexahydrür, $C_{10}H_{14}$, siedet bei 200°.

Naphtalinoctohydrür, $C_{10}H_{16}$, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 185 bis 190°.

Naphtalindekahydrür, $C_{10}H_{18}$, riecht nach Petroleum und siedet bei 173 bis 180°.

Naphtalindodekahydrür, $C_{10}H_{20}$, gleichfalls nach Petroleum riechende Flüssigkeit, welche bei 153 bis 158° siedet.

Diese letzteren sind sämmtlich von Wreden[4]) auf synthetischem Wege erhalten worden.

Kraemer und Böttcher[5]) halten diese von Berthelot im Theer gefundenen Körper, welche sie auch im Petroleum gefunden haben, und zu denen jedenfalls auch die von Markownikoff (S. 150 u. f.) im Petroleum nachgewiesenen Körper der Formeln $C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$ ꝛc. gehören, nicht für Naphtalinhydrüre, sondern eher für Körper der Formeln: $\begin{matrix} C_6H_4—C_2H_2 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ C_2H_4 \end{matrix}$, $\begin{matrix} C_6H_4—C_2H_4 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ C_2H_4 \end{matrix}$ u. s. w. In Folge der Ringbildung addiren sie kein Brom,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 561. — [2]) Ibid. 1889, S. 631. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 155, 276. — [4]) Wreden, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 796. — [5]) Ibid. 1887, S. 603.

geben aber in Folge der Anwesenheit von Acetylengruppen Sulfosäuren. Bei der Ueberhitzung gehen sie nicht in Naphtalin ꝛc. über, was gegen ihre Natur als Hydrüre desselben spricht.

Methylnaphtaline, $C_{11}H_{10}$.

Reingruber[1]) fand solche in dem flüssig bleibenden, zwischen 220 und 270° übergehenden Theile des Steinkohlentheeröles; aber die beiden isomeren Methylnaphtaline wurden erst von K. E. Schulze[2]) getrennt. Sie sind mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig in allen Verhältnissen mischbar. Oxydationsmittel wirken lebhaft darauf ein und zerstören sie vollständig unter Entwickelung von Kohlensäure.

Auch G. Wendt[3]) hat die beiden Isomeren durch theilweises Schmelzen des gefrorenen Gemisches getrennt. Hiergegen wendet H. Wichelhaus[4]) ein, daß dabei die Kohlenwasserstoffe nicht rein erhalten werden, weil auf diese Weise das stets anwesende Diphenyl nicht entfernt wird. Dies gelingt nur durch vorherige Ueberführung in die Pikrinsäureverbindungen.

α-Methylnaphtalin ist ein farbloses Oel von aromatischem Geruche, stark lichtbrechend, aber im reinen Zustande nicht fluorescirend. Es bleibt bei — 18° flüssig und siedet bei 240 bis 243°. Specif. Gew. 1,0287 bei 11,5°. Nach Wichelhaus fluorescirt das Oel, erstarrt nicht bei — 36° und besitzt ein specif. Gew. von 1,013 bei 19°. Wendt dagegen giebt den Schmelzpunkt zu — 22° und das specif. Gew. zu 1,005 bei 19° an. Im Siedepunkte stimmen die drei Autoren genau überein.

β-Methylnaphtalin krystallisirt in dem Naphtalin etwas ähnlichen Schuppen von ziemlich stechendem Geruch und brennendem Geschmack; es schmilzt bei 32,5° und siedet bei 241 bis 242°.

Im Einklange mit diesen Angaben von K. E. Schulze stehen die Beobachtungen von Wendt, während Wichelhaus den Schmelzpunkt des β-Methylnaphtalins zu 37 bis 38° angiebt.

Jedes der beiden Methylnaphtaline bildet mit 2 Mol. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt zwei isomere Monosulfosäuren, die vermöge der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryum- und Bleisalze getrennt werden können.

Das gewöhnliche Kreosotöl des Handels, welches hauptsächlich zwischen 200 und 300° übergeht, enthält etwa 6 Proc. an diesen Methylnaphtalinen, und zwar eher mehr von dem β- als von dem α-Product.

Dimethylnaphtalin, $C_{12}H_{12}$.

Emmert und Reingruber[5]) fanden einen Körper von dieser Zusammensetzung, vom Siedepunkte 262 bis 264°, im Steinkohlentheer. Es giebt

---

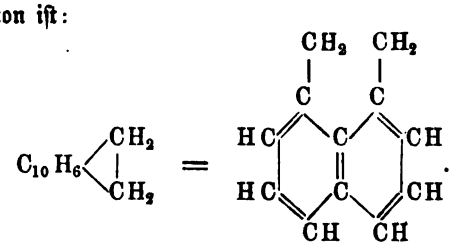
[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 367. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, S. 842. — [3]) Ibid. 1892, S. 857. — [4]) Ibid. 1891, S. 3918. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 211, 265.

augenscheinlich verschiedene Isomere von dieser Formel, aber bisher konnten sie noch nicht getrennt werden.

Naphtaline mit längerer Seitenkette sind bis jetzt nur auf synthetischem Wege erhalten worden. Als wahrscheinlich im Steinkohlentheer vorkommend führen wir das α- und β-Phenylnaphtalin an. Ersteres erhielten Möhlau und Berger[1]) als gelbliche Flüssigkeit mit schwach blauer Fluorescenz und naphtalinartigem Geruche; in der Kälte erstarrt es nicht und sein Siedepunkt liegt bei 324 bis 325°. β-Phenylnaphtalin erhielten Zincke und Breuer[2]) wie auch Möhlau und Berger in feinen, glänzenden Blättchen mit schwachem Geruche nach Diphenylamin und Diphenyl. Mit Wasserdämpfen ist der Kohlenwasserstoff flüchtig. Schmelzpunkt 101 bis 102°.

Acenaphten, $C_{12}H_{10}$.

Findet sich in dem zwischen 270 und 300°, besonders zwischen 280 und 290° übergehenden Theile des Steinkohlentheers, aus welchem es beim Erkalten auskrystallisirt; es kann durch Umkrystallisiren aus leichtem Theeröl oder Alkohol, oder durch vorsichtiges Sublimiren gereinigt werden[3]). Es schmilzt bei 95° und siedet bei 277,5°. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es lange, farblose, glänzende Nadeln, aus schwerem Theeröl scheidet es sich in harten, brüchigen Krystallen ab. Sein Geruch ähnelt dem des Naphtalins. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol. Brom greift es leicht an, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer Sulfosäure, deren Salze sämmtlich leicht löslich sind; concentrirte Salpetersäure nitrirt es. Seine Constitution ist:



Acenaphtenhydrür, $C_{12}H_{12}$,

soll nach Berthelot neben dem vorigen im Theer vorkommen; es siedet bei 260°.

Acenaphtentetrahydrür, $C_{12}H_{14}$, erhielten Bamberger und Lodter[4]) synthetisch als farblose, zähe Flüssigkeit vom Siedepunkte 249,5°. Das Perhydrür, $C_{12}H_{20}$, siedet bei 235 bis 236° und wurde von Liebermann und Spiegel[5]) auf synthetischem Wege als Flüssigkeit von auffallendem, süßlichem Modergeruch erhalten.

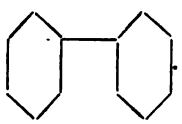
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 1199. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 226, 23; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1403. — [3]) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 12, 226. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3073. — [5]) Ibid. 22, 779.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.

Entdeckt von Fittig 1862[1]) und damals als „Phenyl" bezeichnet. Findet sich in der bei 220 bis 270° übergehenden Fraction des Steinkohlentheers[2]). Es schmilzt bei 70,5° und siedet bei 254°. In Alkohol und Aether ist es löslich und krystallisirt daraus in großen, farblosen Blättern. Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure wirken darauf unter Bildung entsprechender Derivate. Seine rationelle Formel ist unzweifelhaft:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad \text{oder}$$



Fluoren, $C_{13}H_{10}$.

Syn. Diphenylenmethan. Von Berthelot[3]) aus dem Steinkohlentheer, von Gräbe, Fittig und Anderen synthetisch auf verschiedenen Wegen dargestellt; genauer untersucht von Barbier[4]). Es wird aus dem über 290° bis etwa 350° siedenden Antheile des Theers nach Abscheidung von Anthracen und Naphtalin durch fractionirte Destillation erhalten; der zwischen 295 und 310° siedende Antheil wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ꝛc. gereinigt. Farblose, blätterige Krystalle mit violetter Fluorescenz, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol, ferner in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 113°, siedet bei 295°, verflüchtigt sich aber schon mit Wasserdämpfen. Brom und Salpetersäure geben damit Derivate.

Seine rationelle Formel ist $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\!\!>\!CH_2$.

Es giebt eine Reihe von Isomeren dieser Formel[5]), welche wahrscheinlich zum Theil im Theer enthalten sind.

γ-Diphenylenmethan, perlglänzende Blättchen oder prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 118° und dem Siedepunkte 295°, scheint nach Hodgkinson und Mathews[6]) auch im Steinkohlentheer vorzukommen.

Hydrüre[7]) des Fluorens sind im Steinkohlentheer noch nicht beobachtet worden. Man kennt

Fluorenoctohydrür, $C_{13}H_{18}$, flüssig; Siedepunkt 272 bis 275°.

Fluorendekahydrür, $C_{13}H_{20}$, flüssig, von schwach violetter Fluorescenz,

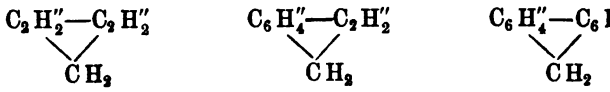
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 361. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, S. 22. Vergl. auch K. E. Schulze (ibid. 1885, S. 1203), nach welchem wahrscheinlich auch höhere Homologe (Methyldiphenylamin) vorhanden sind. — [3]) Compt. rend. 65, 465. — [4]) Ibid. 77, 442; 79, 1151. — [5]) Vergl. bes. Carnelley, Journ. Chem. Soc. Nov. 1880, p. 701; ferner Lunge und Steinkauler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1656. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, I, p. 163. — [7]) Guye, Bull. soc. chim. [3] 4, 266; Liebermann u. Spiegel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 779.

nach Diphenylmethan riechend, Siedepunkt 254 bis 255°. Erstarrt bei — 73° zu einer weißen Krystallmasse.

Fluorenperhydrür, $C_{13}H_{22}$, siedet bei 230°.

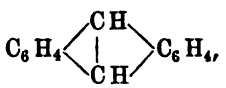
Mit Cyclopentadiën und Inden bildet das Fluoren eine natürliche Reihe:



Cyclopentadiën Inden Fluoren.

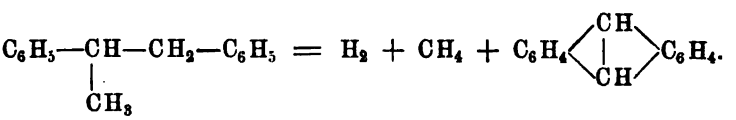
Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Entdeckt von Dumas und Laurent 1832 und als Paranaphtalin beschrieben; genauer untersucht von Fritzsche 1857, welcher es zuerst im Steinkohlentheer auffand. Bestätigt wurde dies durch die große Untersuchung von Anderson (1862); derselbe stellte auch die richtige Formel des Anthracens fest. Synthetisch zuerst erhalten von Limpricht 1866 [1]) aus Benzylchlorid, von Berthelot in demselben Jahre auf pyrogenetischem Wege aus einfacheren Kohlenwasserstoffen. Epochemachend ist in seiner Geschichte die Entdeckung von Gräbe und Liebermann (1868), daß es aus dem Alizarin durch Reduction mit Zinkstaub entsteht, und daß man aus ihm Alizarin synthetisch darstellen könne. Sie stellten auch die Structurformel des Anthracens fest, gaben ihm übrigens anfangs die jetzt allgemein dem Phenanthren zugeschriebene Formel. Jetzt wird ausnahmslos dem Anthracen folgende Formel gegeben:



d. h. zwei Benzolkerne, welche durch zwei noch einmal unter einander verbundene Kohlenstoffatome verkettet sind. Auch daß beide Bindestellen in der Orthostellung zu den Benzolkernen stehen, ist jetzt sicher erwiesen.

Wichtig für die Constitution des Anthracens ist seine Synthese aus Toluolstyrol, welche Kraemer und Spilker [2]) gelungen ist. Leitet man die Dämpfe des Toluolstyrols durch ein zur dunkeln Rothgluth erhitztes Rohr, so bildet sich unter Abspaltung von Wasserstoff und Methan glatt Anthracen:



Auf synthetischem Wege wurde das Anthracen ferner erhalten von Behr und van Dorp [3]), Perkin und Hodgkinson [4]), Paternò und Fileti [5]),

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 308. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 3169 u. 3269; Zeitschr. f. ang. Chem. 1890, S. 732. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 578 u. 753; 1875, S. 17. — [4]) Journ. Chem. Soc. 37, 726. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1202.

L. Jackson und J. F. White[1]), Anschütz und Eltzbacher[2]), sowie Delaire[3]).

Anthracen bildet sich in vielen Fällen, wenn organische Substanzen großer Hitze ausgesetzt werden, nicht nur bei der trockenen Destillation von Steinkohlen, sondern auch beim Durchleiten der Dämpfe von Petroleum, Braunkohlentheer, Holztheer, Benzol, Terpentinöl ꝛc. durch glühende Röhren.

Seine Bildung aus anderen Kohlenwasserstoffen erhellt unter Anderem aus folgenden Gleichungen:

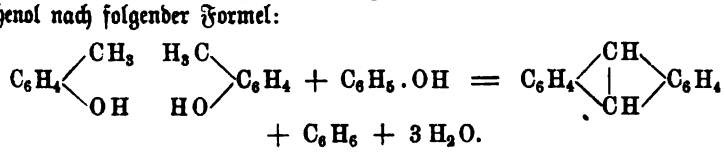
$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Styrol}}{C_8H_8} = C_{14}H_{10} + 4H$$

$$\underset{\text{Toluol}}{2\,C_7H_8} = C_{14}H_{10} + 6H$$

$$\underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_3} + \underset{\text{Acetylen}}{2\,C_2H_2} = C_{14}H_{10} + 2\,H.$$

Köhler[4]) fand in einem zufälligerweise (durch eine heftige Reaction beim Ueberhitzen der höher siedenden Fractionen von roher Carbolsäure) gebildeten Producte Anthracen, obwohl jenes Product aus einem „Leichtöl" erhalten worden war und kaum irgend welche Substanzen enthalten konnte, welche durch bloße Abspaltung von Wasser Anthracen geben würden. Er hält dies für eine Bestätigung von K. E. Schulze's Theorie der Bildung der Theer-Kohlenwasserstoffe aus Phenolen, und zugleich der Ansicht, daß das Theer-Anthracen größtentheils während des Destillationsprocesses selbst entsteht. Nach der erwähnten glatten Synthese des Anthracens aus Toluolstyrol wird man diese Ansicht allerdings kaum aufrecht erhalten können, besonders da bei der Destillation des Theers die zu dieser Umwandlung erforderliche Temperatur keineswegs erreicht wird. Die von Köhler beobachtete Bildung von Anthracen aus hochsiedenden Antheilen einer aus Leichtöl gewonnenen Carbolsäure ist von Zmerzlikar[5]) als Irrthum bezeichnet worden; er vermuthet, daß derselbe die von ihm entdeckten und von Schwarz untersuchten Pyrokresole (s. weiter unten) in Händen gehabt habe. Dem steht aber gegenüber, daß Köhler sein Product analysirt und nach Luck's Methode einen Gehalt von 35 Proc. Anthracen constatirt hat. Andererseits ist auch nicht wohl anzunehmen, daß Pyrokresol bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon liefert. Zmerzlikar stellt Versuche hierüber in Aussicht, über die indessen bislang nichts bekannt geworden ist.

Die Bildung von Anthracen durch Ueberhitzen von Rohphenol erklärt Watson Smith[6]) durch Einwirkung von 2 Mol. O-Kresol auf 1 Mol. Phenol nach folgender Formel:



$$+ C_6H_6 + 3\,H_2O.$$

[1]) Am. chem. Journ. 2, 283. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 623. — [3]) Ibid. 1895, Ref., S. 148. — [4]) Ibid. 1885, S. 859. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 468. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 446; Wagner-Fischer's Jahresber. 1890, S. 109.

Anthracen ist auch in jener fettigen Substanz, dem „Stupp", gefunden worden, welche sich bei der Destillation des Quecksilbers aus seinen Erzen bildet (G. Goldschmidt und M. v. Schmidt).

Seine Gewinnung aus den höchst-siedenden Antheilen des Steinkohlentheers, sowie die Analyse des Rohanthracens, wird im siebenten Capitel ausführlich beschrieben werden. Die Gewinnung von chemisch-reinem Anthracen (welches keine Handelswaare bildet) ist keine leichte Aufgabe, wenn nicht über Aetzkali destillirtes Rohanthracen zur Verfügung steht. Aus diesem kann man allerdings durch einmaliges Waschen mit Schwefelkohlenstoff und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroläther und Benzol prachtvoll weiße Blättchen mit blauer Fluorescenz erhalten. Diese aus gewöhnlichem Rohanthracen darzustellen, ist jedoch sehr schwierig. Am besten sublimirt man das Anthracen bei möglichst niedriger Temperatur und wäscht mit Aether, um die anhängenden gelben Farbstoffe zu lösen; oder man kann es in Benzol lösen und durch directes Sonnenlicht bleichen, in welchem Falle es jedoch immer etwas Para-Anthracen enthält. Am sichersten erhält man chemisch reines Anthracen durch Reduction seiner Derivate mit Zinkstaub [1]).

Das Anthracen erscheint im reinen Zustande in glänzendweißen Krystallblättchen (klinorhombische Prismen) mit violetter Fluorescenz. Es schmilzt bei 210° (Fritzsche, Berthelot) oder 213° (Gräbe und Liebermann). Nach A. Reissert [2]) schmilzt das Anthracen im Capillarrohre bei 216,55°. Unter normalem Drucke beginnt es bei dieser Temperatur zu sublimiren; im Vacuum des Kathodenlichtes sublimirt es nach Krafft und Weylandt [3]) bereits bei 103 bis 104°. Um 360° (jedenfalls etwas später als Phenanthren) siedet es und giebt ein gelbweißes, krystallinisches Destillat; ein nicht unerheblicher Theil zersetzt sich dabei.

Reines Anthracen ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, besser in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen. Siedender Alkohol und besonders die leichten Steinkohlentheeröle lösen es leichter. Ueber seine Löslichkeitsverhältnisse existiren genauere Angaben von Gessert [4]), wonach in der Kälte lösen:

100 Thle.	Alkohol	0,6	Thle.	Anthracen,
100 „	Benzol	0,9	„	„
100 „	Schwefelkohlenstoff . .	1,7	„	„

Nach Versmann [5]) lösen bei 15°:

100 Thle.	Alkohol,	specif.	Gew.	0,800,	0,591	Thle.	Anthracen,
100 „	„	„	„	0,825,	0,574	„	„
100 „	„	„	„	0,830,	0,491	„	„
100 „	„	„	„	0,835,	0,475	„	„
100 „	„	„	„	0,840,	0,460	„	„
100 „	„	„	„	0,850,	0,423	„	„

[1]) Auerbach, Das Anthracen. 2. Aufl., S. 12. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, Bd. II., S. 2245. — [3]) Ibid. 1896, S. 2240. — [4]) Dingl. polyt. Journ. 196, 543. — [5]) Chem. News 30, 204 (sein Anthracen war vermuthlich nicht rein).

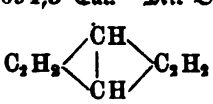
100 Thle.	Aether	1,175	Thle.	Anthracen,
100 „	Chloroform . . .	1,736	„	„
100 „	Schwefelkohlenstoff .	1,478	„	„
100 „	Eisessig	0,444	„	„
100 „	Benzol	0,661	„	„
100 „	Petroleum	0,394	„	„

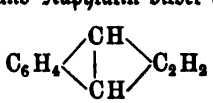
Nach G. v. Bechi (a. a. O.) lösen:

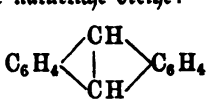
100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 0,076, beim Siedep. 0,83 Thle. Anthracen
100 „ Toluol . . . „ 16,5° 0,92, bei 100° 12,94 „ „

Seine Lösung in Benzol dem Sonnenlichte ausgesetzt, setzt bald Krystalle von Paranthracen ab, welches den Einwirkungen der Lösungsmittel und concentrirter Säuren widersteht und bei 244° schmilzt, wobei es wieder in Anthracen übergeht. Gewöhnliche Schwefelsäure löst Anthracen bei gelindem Erwärmen mit grünlicher Farbe ohne Veränderung auf; bei stärkerer Erhitzung bilden sich Sulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure greift es äußerst heftig an. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon, Reductionsmittel in wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe. Salpetersäure giebt damit keinen Nitrokörper. Mit Pikrinsäure zusammen in Benzol aufgelöst, giebt es rubinrothe Krystalle, welche bei 170° schmelzen und durch Alkohol zersetzt werden. Mit Dinitroanthrachinon (Fritzsche's Reagens) giebt es glänzende, rhomboidale, violettrothe Tafeln; wenn es ein wenig verunreinigt ist, sind die Tafeln blau, bei mehr Verunreinigungen hört die Reaction ganz auf [1]).

Die Verbrennungswärme des Anthracens beträgt nach Stohmann, Kleber und Langbein [2]), auf ein Formelgewicht bei constantem Druck bezogen, 1694,3 Cal. Mit Benzol und Naphtalin bildet es eine natürliche Reihe:


Benzol


Naphtalin


Anthracen.

Anthracendihydrür, $C_{14}H_{12}$.

Dargestellt von Gräbe und Liebermann [3]). Soll im Theer schon fertig gebildet vorkommen. Es krystallisirt in farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Tafeln, schmilzt bei 106°, beginnt bei derselben Temperatur zu sublimiren und destillirt bei 305° ohne Zersetzung. Es verflüchtigt sich schon mit Wasser, bezw. mit Alkoholdämpfen. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher besonders bei erhöhter Temperatur hervortritt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Im festen Zustande zeigt es keine Fluorescenz, aber die Lösungen fluoresciren blau. Mit Pikrinsäure giebt es nicht, wie das Anthracen, eine Verbindung.

---

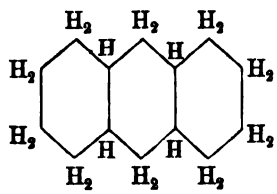
[1]) Fritzsche, Zeitschr. f. Chem. [2] 3, 289. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 40, 128 u. 202. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, S. 187.

Anthracenhexahydrür, $C_{14}H_{16}$,

entsteht ähnlich wie das vorige. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 290°; seine äußere Form und Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich denen des Dihydrürs. Ein Tetrahydrür, welches man früher annahm, kennt man noch nicht.

Anthracenperhydrür, $C_{14}H_{24}$,

entsteht nach Lucas[1]) durch Reduction von Anthracen mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 250°. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 88° und siedet bei etwa 270°. Seine Constitution ist:



Paranthracen, $C_{28}H_{20}$,

kommt als solches im Steinkohlentheer nicht vor und entsteht durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Lösungen von Anthracen. Nach K. Elbs[2]) darf es als erwiesen gelten, daß es sich aus 2 Mol. Anthracen zusammenschweißt. Diese Ansicht wird von Orndorff und Cameron[3]) bestätigt. Es schmilzt nicht ganz scharf bei 272 bis 274° unter völliger Umwandlung in Anthracen; dieselbe Umwandlung zeigt es beim Kochen einer Lösung in Naphtalin oder beim Erhitzen einer Lösung in Diphenylamin auf 260°. Das Paranthracen (Dianthracen) löst sich in Kohlenwasserstoffen und auch in Aethylenbromid, Pyridin, Anisol und Phenetol, und zwar lösen 100 Thle. der siedenden Flüssigkeit:

Aethylenbromid	0,2273
Pyridin	1,106
Anisol	1,46
Phenetol	1,50

Theile Paranthracen.

Das Paranthracen krystallisirt im rhombischen Systeme, $a:b:c = 0{,}6762 : 1 : 1{,}5731$. Gill hält es nicht für ausgeschlossen, daß die Krystalle durch submikroskopische Zwillingsverwachsung aus den monoklinen Krystallen des Anthracens entstanden sind.

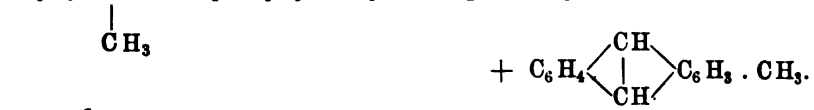
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 2511. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 44, 467. — [3]) Am. Chem. Journ. 17, 658.

Monomethylanthracen, $C_{15}H_{12} = C_{14}H_9 . CH_3$.

Entdeckt 1874 von Weiler[1]) und seitdem vielfach untersucht; kommt im Theer nur in kleiner Menge vor[2]). Krystallisirt aus warmem Alkohol in dünnen, sehr glänzenden, hellgelben Blättern; Schmelzpunkt 200° (Weiler, Fischer) oder 208 bis 210° (Wachendorff und Zincke); es sublimirt in grünlichen Blättchen und siedet über 360°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen. Pikrinsäure giebt damit eine ganz ähnliche Verbindung wie mit Anthracen. Laurent gab seinem „Paranaphtalin" dieselbe Formel ($C_{15}H_{12}$), doch da er jedenfalls keinen reinen Körper vor sich hatte, so ist darauf kein Gewicht zu legen.

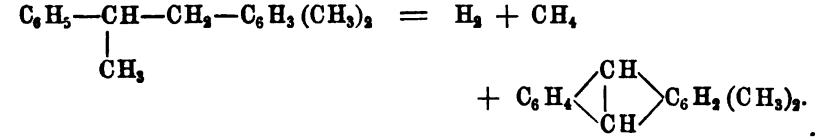
Methylanthracen erhielten Kraemer und Spilker[3]) durch Ueberhitzen der Dämpfe von m-Xylolstyrol nach folgender Gleichung:



Dimethylanthracen, $C_{16}H_{14} = C_{14}H_8 . (CH_3)_2$,

ist von van Dorp 1872[4]) synthetisch erhalten, aber bis jetzt noch nicht im Steinkohlentheer direct nachgewiesen worden. Aehnlich dem vorigen, Schmelzpunkt 224 bis 225°.

Kraemer und Spilker erhielten diesen Kohlenwasserstoff auf gleichem Wege, wie den vorigen aus Pseudocumolstyrol:



Diese Synthese macht es zur Gewißheit, daß auch das Dimethylanthracen im Steinkohlentheer vorkommt. Die Methylanthracene sind gefürchtete Begleiter des Rohanthracens, da sie dem daraus hergestellten Alizarin Gelbstich ertheilen.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.

Dieses Isomere des Anthracens wurde gleichzeitig von Gräbe[5]) und von Fittig und Ostermeyer[6]) entdeckt. Es findet sich in der letzten Fraction der Steinkohlentheeröle als steter Begleiter des Anthracens, und macht einen

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1185. — [2]) Japp u. Schultz, Ibid. 1877, S. 1049. — [3]) Ibid. 1890, S. 3169 u. 3269. — [4]) Ann. Chem. 169, 207. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 861. — [6]) Ann. Chem. 146, 361.

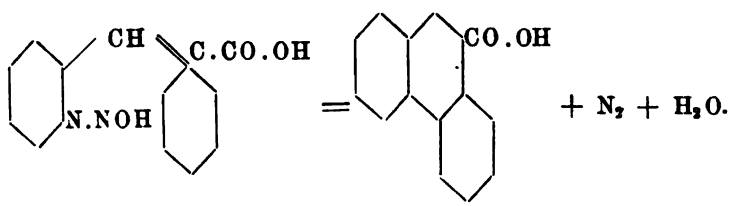
bedeutenden Bestandtheil des Rohanthracens aus. Man erhält es aus dem Rohproduct durch viele fractionirte Krystallisationen mit Alkohol, in dem es leichter löslich ist als das Anthracen; auch wird es als Nebenproduct bei der Reinigung des letzteren in den Fabriken gewonnen; am leichtesten aus rohem Anthrachinon durch Ausziehen mit Alkohol und Umkrystallisiren. Am besten entfernt man vorher die Phenole und das Acridin durch Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure. Auch den niedrigeren Siedepunkt kann man zu seiner vorläufigen Trennung vom Anthracen benutzen; sein viel niedrigerer Schmelzpunkt gestattet es leicht, sich von seiner Reinheit zu überzeugen.

Phenanthren krystallisirt aus Alkohol, wenn rein, in völlig farblosen Blättchen mit sehr schwacher blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 99 bis 100°, siedet gegen 340° [nach Kraemer[1]) bei 320 bis 322°] und sublimirt in Blättern, schwieriger als Anthracen. Es löst sich bei 13,5° in 48 bis 50 Thln. Alkohol, leicht in heißem Alkohol, dann in Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung giebt es gelbrothe Nadeln, die bei 143 bis 145° schmelzen und in heißem Alkohol leicht ohne Zersetzung löslich sind. Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrophenanthren, Schwefelsäure bei 100° unter Bildung einer Sulfosäure.

Nach genaueren Bestimmungen von G. v. Bechi (l. c.) lösen
100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 2,62 Thle., bei 78° 10,08 Thle. Phenanthren,
100 „ Toluol bei 16,5° 33,02 Thle., bei 100° in allen Verhältnissen.

Die Structurformel des Phenanthrens wird jetzt allgemein $= \begin{array}{l} C_6H_4—CH \\ \quad | \qquad\quad \| \\ C_6H_4—CH \end{array}$

aufgefaßt, so daß es ein Diphenylderivat ist. Diese Anschauung wird bestätigt durch die von Kraemer und Spilker entdeckte Bildung des Phenanthrens beim Leiten der Dämpfe von Benzol und Cumaron (s. bei diesem) durch ein glühendes Rohr, sowie durch eine von R. Pschorr[2]) ausgeführte Synthese des Phenanthrens aus α-Phenylorthodiazozimmtsäure, welche beim Schütteln mit Kupferpulver in schwefelsaurer Lösung nahezu quantitativ in β-Phenanthrencarbonsäure unter Abspaltung von Stickstoff und Wasser übergeführt wird:



Bei der Destillation mit Kalk geht die Carbonsäure unter Eliminirung von Kohlensäure in Phenanthren über. Diese Synthese ist um so wichtiger, weil sie ohne jede pyrogene Reaction durchgeführt, also vollkommen einwandsfrei ist.

[1]) Freundl. Privatmitth. an Lunge. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 496.

Der synthetische Aufbau des Phenanthrens aus Naphtalin durch eine Reihe durchsichtiger Reactionen ist ferner P. Rabe[1]) gelungen und zwar auf dem nachstehend angedeuteten Wege: Naphtalin ⟶ α-Naphtalinsulfosäure ⟶ α-Naphtonitril ⟶ α-Naphtoësäure ⟶ Δ^1-Dihydro-α-Naphtoësäure ⟶ 1 : 3-Diketo-octohydrophenanthren ⟶ Phenanthren. Für die Beziehung des Phenanthrens zum Naphtalin ist diese Synthese von Bedeutung.

Das Phenanthren entsteht gleichzeitig neben Anthracen bei fast allen, bei diesem erwähnten pyrogenen Zersetzungen, und findet sich auch im Stuppfett[2]). Auf synthetischem Wege erhielten es auch Jackson und White[3]) durch Einwirkung von Natrium auf o-Brombenzylbromid. Früher als werthloses Nebenproduct zur Fabrikation von Ruß verwendet, scheint es neuerdings in der Farbenindustrie an Bedeutung zu gewinnen. Zu seiner Darstellung bedient man sich des Rohanthracens oder besser der sogenannten Anthracenrückstände, welche man destillirt und den zwischen 339 bis 342° (oder 320 bis 350°) übergehenden Theil aus Alkohol umkrystallisirt; die ersten Krystalle bestehen aus reinem Anthracen, während aus der Mutterlauge nach zweimaligem Umkrystallisiren reines Phenanthren erhalten wird. Man kann sich zur Reinigung des Phenanthrens auch des Pikrats bedienen.

Phenanthrenhydrüre

sind zwar bislang aus dem Steinkohlentheer noch nicht abgeschieden worden, kommen aber jedenfalls darin vor.

Phenanthrentetrahydrür, $C_{14}H_{14}$, erhielt Gräbe[4]) durch Reduction von Phenanthren mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 300 bis 304°, die in einer Kältemischung erstarrt; der Schmelzpunkt der erstarrten Masse liegt bei 0°.

Phenanthrenoctohydrür, $C_{14}H_{18}$, entsteht neben dem vorigen.

Phenanthrenperhydrür, $C_{14}H_{24}$, von Liebermann und Spiegel[5]) erhalten, siedet bei 270 bis 275°, erstarrt in der Kältemischung und schmilzt bei — 3°.

Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$.

Schmelzpunkt 115°. Ist von Zeidler[6]) in dem in Essigäther löslichen Theile des Rohanthracens aufgefunden worden, zugleich mit

Synanthren, $C_{14}H_{10}$.

(Schmelzpunkt 189 bis 195°.) Näheres über diese beiden Körper ist noch nicht bekannt; der letztere ist vermuthlich identisch mit Methylanthracen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, S. 1896. — [2]) Ostermayer, ibid. 7, 1089. — [3]) Jahresber. der Chemie 1880, S. 462; 1882, S. 432. — [4]) Ann. 167, 131; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 1056; Bamberger und Lodter, ibid. 20, Ref. S. 171. — [5]) Ibid. 1889, S. 779. — [6]) Wiener Anzeigen 1877, S. 1864; Chem. Centralbl. 1877, S. 566.

Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$.

Syn. Idryl. Entdeckt im Steinkohlentheer 1877 von Fittig und Gebhardt[1]). Steht wahrscheinlich in demselben Verhältniß zum Fluoren ($C_{13}H_{10}$), wie Phenanthren ($C_{14}H_{10}$) zum Diphenyl ($C_{12}H_{10}$). Es findet sich neben Pyren in den höchst siedenden Antheilen des Theers und läßt sich von Pyren nur durch viele Krystallisationen, am besten der Pikrinsäureverbindungen, aus Alkohol trennen. Es krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in breiten, glänzenden, großen Tafeln, aus concentrirter Lösung in dünnen Nadeln. Schmelzpunkt 109°; darüber sublimirt es. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und siedendem Alkohol; in concentrirter Schwefelsäure beim schwächeren Erwärmen mit grünlichblauer, bei steigender Temperatur mit blauer und zuletzt mit brauner Farbe. Mit Salpetersäure giebt es ein Trinitroproduct; mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung röthlichgelbe Nadeln, welche bei 183° schmelzen und beim Kochen mit Wasser oder Uebergießen mit Ammoniak wieder zersetzt werden.

Pyren, $C_{16}H_{10}$.

Entdeckt im Steinkohlentheer von Laurent 1837; doch ist vermuthlich sein Pyren noch ein Gemenge verschiedener Körper gewesen, während Gräbe 1870[2]) diesen Körper rein dargestellt hat. Man zieht die höher als das Anthracen siedenden Destillate mit Schwefelkohlenstoff aus, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und bringt darin mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen Niederschlag hervor, den man mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch Ammoniak zersetzt. Das ausgeschiedene Pyren wird aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Lamellen, bei 148° schmelzend, schwer sublimirend und erheblich über 360° siedend. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und heißem Alkohol. Nach G. v. Bechi (l. c.) lösen

100 Thle. absoluter Alkohol	bei 16°	1,37,	bei 78°	3,08	Thle. Pyren,
100 „ Toluol	„ 18°	16,54,	„ 100°	sehr viel	Pyren.

Giebt mit Salpetersäure Nitroproducte. Sein Pikrat bildet lange, rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 222°, welche von siedendem Wasser nur langsam, von Alkalien sofort zersetzt werden. Gräbe sieht es für Phenylen-Naphtalin, $C_{10}H_6(C_6H_4)$, an; man kann es auch als ein Diphenylderivat ansehen, in dem die beiden Benzolkerne noch einmal durch zwei CH-Gruppen verkettet sind: $\begin{matrix} CH—C_6H_3—CH \\ \| \quad\quad | \quad\quad \| \\ CH—C_6H_3—CH \end{matrix}$.

Bamberger und Philipp (Berichte 1887, S. 365) halten es für eine Verbindung eines Naphtalinkernes mit zwei Benzolkernen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 2141; Ann. Chem. Pharm. 191, 295. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 158, 285.

Chrysen, $C_{18}H_{12}$.

Entdeckt von Robiquet und Colin 1817 bei der Destillation des Bernsteins, 1837 von Laurent im Steinkohlentheer; dann von vielen anderen Chemikern untersucht. Man erhält es in größeren Mengen, wenn man das Pech bis zum Koks destillirt, in Mischung mit Pyren als gelbe, zähe bis pulverige Masse. Beim Ausziehen derselben mit Schwefelkohlenstoff bleibt es zurück und wird aus heißem Eisessig oder schwerem Theeröl umkrystallisirt. Letzteres und Terpentinöl sind überhaupt seine besten Lösungsmittel, während kalter Schwefelkohlenstoff nur Spuren löst.

Nach G. v. Bechi lösen

100 Thle. absoluter Alkohol	bei	16°	0,097,	bei	78°	0,17 Thle. Chrysen,
100 „ Toluol	„	18°	0,24,	„	100°	5,39 „ „

Es bildet lockere, glänzend gelbe Krystallschüppchen (Rhombenoctaeder mit gerader Endfläche), deren Farbe jedoch nur auf einer hartnäckig anhaftenden Beimengung eines fremden Körpers (Chrysogen) beruht. Schmelzpunkt 250°; sublimirt ähnlich wie Anthracen; es siedet bei 436°, aber nur unter theilweiser Zersetzung. Giebt mit Pikrinsäure und Binitroanthrachinon Doppelverbindungen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit violetter Farbe; Salpetersäure giebt Nitroproducte. Man bemerke, daß es ein Glied in der stets um C_4H_2 wachsenden Reihe: Benzol-Naphtalin-Phenanthren-Chrysen-(Picen) ist; man kann es als $\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ | \qquad\quad || \\ C_{10}H_6-CH \end{array}$ auffassen.

An der Richtigkeit dieser Formel ist nicht mehr zu zweifeln, seit es Kraemer und Spilker gelungen ist, das Chrysen durch Ueberhitzen der gemischten Dämpfe von Naphtalin und Cumaron (s. dieses) glatt darzustellen. Das Chrysen ist von Gräbe und Bungener[1]) auf synthetischem Wege dargestellt und als $\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ | \qquad\quad || \\ C_{10}H_6-CH \end{array}$ charakterisirt worden. Bamberger und Chattaway[2]) zeigten durch Abbau des Chrysenmoleküls, daß es sich vom β-Phenylnaphtalin ableitet und seine Formel daher $\begin{array}{l} \beta-C_{10}H_6-CH \\ | \qquad\quad || \\ C_6H_4-CH \end{array}$ ist.

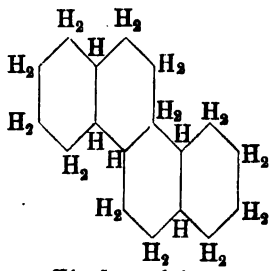
Chrysenhydrüre.

Die Anwesenheit verschiedener Hydrüre des Chrysens in gewissen Antheilen des Steinkohlen- und Braunkohlentheers, namentlich solchen, welche beim Ueberhitzen viel Chrysen liefern, halten Liebermann und Spiegel[3]) für sehr wahrscheinlich. Durch Reduction von Theerchrysen mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure erhielten dieselben

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1078. — [2]) Ibid. 1893, S. 1745. — [3]) Ibid. 1889, S. 135.

Chrysenhydrür, $C_{18}H_{28}$, als dickflüssiges, farb- und geruchloses, schwach fluorescirendes Oel vom Siedepunkt 360°;

Chrysenperhydrür, $C_{18}H_{30}$, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 115°, bei 353° siedend. Beide Hydrüre zeigen, wie alle hochhydrirten Kohlenwasserstoffe, nicht mehr den Charakter des Chrysens, sondern ähneln mehr den indifferenten Paraffinen und man kann sie in der That als ringförmig geschlossene Paraffine ansehen:



Chrysenperhydrür.

Chrysogen

hat Fritzsche[1]) einen von ihm 1862 im Theer entdeckten Kohlenwasserstoff genannt, dessen orangerothe Farbe trotz seiner geringen Menge andere Körper (z. B. Chrysen) intensiv färbt. Seine Formel ist noch nicht festgestellt; er enthält über 94 Proc. C. Man isolirt ihn durch häufiges Krystallisiren aus leichtem Steinkohlentheeröl und Waschen mit Alkohol und Aether. 1 Thl. davon braucht zur Lösung 500 Thle. siedendes oder 2500 Thle. kaltes Benzol, 2000 Thle. siedenden oder 10000 Thle. kalten Eisessig. Am besten erhält man ihn aus siedendem Alkohol in salmiakartig zusammengewachsenen, gelben Blättern; die dünnsten Blättchen erscheinen rosa mit goldgrünem Schimmer. Schon $^1/_{3000}$ davon färbt, z. B. Naphtalin, intensiv gelb; aber am Sonnenlicht werden chrysogenhaltige Lösungen rasch gebleicht unter Bildung von farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es schmilzt bei 280 bis 290° unter theilweiser Zersetzung; in concentrirter Schwefelsäure ist es unverändert löslich.

Reten, $C_{18}H_{18}$.

Entdeckt 1837 von Fikentscher und Trommsdorff, im Theer von Krauß[2]), studirt besonders von Fritzsche[3]). Glänzende, salbenartige Schuppen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 98 bis 99°, wird bei 90 bis 95° wieder fest, siedet bei 350° ohne Veränderung, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig und im Wasserbade stark. Sinkt in kaltem Wasser unter, aber schwimmt auf heißem. Unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, in Aether und fetten oder flüchtigen Oelen. In der Rothgluth giebt es viel Anthracen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, S. 187. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 106, 391. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 75, 281.

Retentetrahydrür, $C_{18}H_{22}$, siedet unter 50 mm Druck bei 280°. Das Dodekahydrür, $C_{18}H_{30}$, siedet bei 236°. Das Perhydrür, $C_{18}H_{32}$, bekanntlich als Fichtelit in der Natur vorkommend, schmilzt bei 36° und siedet bei 355°.

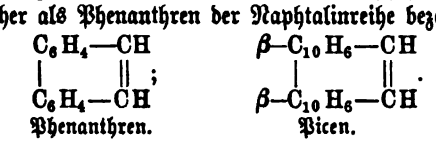
Succisteren.

Kaum als bestimmtes chemisches Individuum, sondern als eine Mischung aufzufassen. Nach Pelletier und Walter soll es geruch- und geschmacklos sein, bei 160 bis 162° schmelzen und über 300° destilliren, und in Alkohol und Aether sehr wenig löslich sein. Die Analyse ergab 95,5 Proc. C und 5 bis 6 Proc. H.

Picen (Parachrysen), $C_{22}H_{14}$.

Von Burg[1]) im Braunkohlentheer aufgefunden, aber sehr wahrscheinlich auch im schwersten Steinkohlentheeröl, und zwar identisch mit Rasenack's Parachrysen[2]). Dem Chrysen sehr ähnlich, aber noch schwerer löslich, nämlich nur in geringer Menge in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform, am besten noch in den zwischen 150 bis 170° siedenden Steinkohlentheerölen. Schmilzt höher als irgend ein anderer Kohlenwasserstoff, nämlich bei 337 bis 339° C. uncorrigirt, 345° corrigirt. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Ganz derselbe Körper wurde von Gräbe und Walter[3]) in einem Product aufgefunden, welches durch trockene Destillation des Rückstandes von der Rectification californischen Petroleums erhalten wird. Sie fanden dafür die Formel $C_{22}H_{14}$, wonach es ein Glied der S. 187 erwähnten, früher mit dem Chrysen abschließenden Reihe ist. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 330 bis 335°, den Siedepunkt (mit Craft's Luftthermometer bestimmt) bei 518 bis 520°. Auch der Siedepunkt überschreitet also den höchsten bisher bekannten von Kohlenwasserstoffen mit feststehender Formel.

Bamberger und Chattaway[4]) haben das Picen durch Umkrystallisiren aus kochendem Cumol, sowie durch oft wiederholte Sublimation rein erhalten. Es zeigt den Schmelzpunkt 364° und ist als β-β-Dinaphtylenäthylen anzusehen. Man darf es daher als Phenanthren der Naphtalinreihe bezeichnen:



Phenanthren. Picen.

Picen fand auch R. Lespiceau[5]) unter den Producten der Einwirkung von Aethylenbromid auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Piceneikosihydrür, $C_{22}H_{34}$,

erhielten Liebermann und Spiegel (loc. cit.) in Form einer bei 360° siedenden Flüssigkeit.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1834. — [2]) Ibid. 1873, S. 1401; Wagner's Jahresber. 1873, S. 813. — [3]) Ibid. 1881, S. 175. — [4]) Lieb. Ann. 284, 52; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 1751. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref. S. 963. — Bull. soc. chim. [3] 6, 238.

Picenperhydrür, $C_{22}H_{36}$,

bildet nach denselben weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 175°; der Siedepunkt liegt oberhalb 360°. Hydrüre des Picens kommen nach v. Boyen[1]) in den hochsiedenden Oelen des Braunkohlentheers vor, welche beim Erhitzen mit Schwefel auf 200 bis 250°, sowie beim Stehen an der Luft Picen bilden.

Benzerythren, $C_{24}H_{18}$.

Entdeckt von Berthelot[2]), in reinem Zustande von Schultz[3]) dargestellt und als Triphenylbenzol erkannt. Schmilzt bei 307 bis 308°; kleine, weiße, glänzende, stark elektrische Blättchen. Schwer löslich in Alkohol oder selbst kochendem Eisessig, besser in heißem Benzol; in Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Bitumen.

Schlecht charakterisirte Kohlenwasserstoffe von höchst schwerer Schmelzbarkeit, welche man als Bestandtheile des Theerpechs annimmt. Carnelley[4]) unterscheidet zwei Bitumene, eines zwischen 427 bis 439° siedend, welches in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Aether mäßig löslich ist, und eines über 439° übergehend, kaum löslich in Benzol, aber leichter in Schwefelkohlenstoff. Letzteres erweichte bei 190°, begann bei 220° zu schmelzen, war aber erst bei 320° völlig geschmolzen. Beides waren schwarze Massen von muscheligem Bruch. Daß die von Carnelley gewonnenen Producte schon einheitliche Verbindungen gewesen seien, nimmt er augenscheinlich selbst nicht an.

Sauerstoffhaltige Körper.

Wasser, H_2O.

Holzgeist (Methylalkohol), CH_4O.

Siedepunkt 63°; specif. Gew. bei 0° 0,818, bei 20° 0,798. Kommt im Holztheer, namentlich im Holzessig vor; im Steinkohlentheer ist er nicht sicher nachgewiesen.

Weingeist (Aethylalkohol), C_2H_6O.

Siedepunkt 78,5°; spec. Gew. 0,8095 bei 0° oder 0,7939 bei 15½°. Soll nach Witt[5]) 2 Proc. des Rohbenzols ausmachen; auch Vincent und Delachanal[6]) fanden in solchem Aethylalkohol vor. Kraemer[7]) bezweifelt dieses Vorkommen; möglicherweise ist die Schwierigkeit dadurch zu lösen, daß unter „Rohbenzol" der Obigen das mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelte Destillat zu verstehen ist, in welchem sich aus dem im Theer jedenfalls

---

[1]) „Chem.-Ztg." 1889, S. 870 u. 905. — [2]) Ann. chim. phys. [4] 9, 458. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 96. — [4]) Chem. Soc. Journ. 1880, p. 714. — [5]) Chem. Centralbl. 1878, S. 415. — [6]) Compt. rend. 86, 340. — [7]) Chem. Ind. 1878, S. 126.

stets aufgelösten Aethylen zuerst Aethylschwefelsäure und dann bei der Behandlung mit Natronlauge Alkohol bilden konnte [1]). Uebrigens kommt augenscheinlich Weingeist, wenn überhaupt, nur ganz ausnahmsweise in Benzolen, seien es rohe oder gereinigte, vor; sonst müßte man doch viel häufiger darauf gestoßen sein. Auch K. E. Schulze (s. u.) konnte keine Alkohole auffinden, und ebenso wenig gelang dies F. Heusler [2]), so daß also die Ansicht von Kraemer zutreffend ist. Vergl. jedoch auch später, 2. Band, flüssiges Ammoniak.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Siedepunkt 119°. Specif. Gew. bei 15° 1,057. So wichtig ihr Vorkommen unter den trockenen Destillationsproducten des Holzes ist, so beschränkt oder geradezu unsicher ist es im Steinkohlentheer. Vincent und Delachanal (a. a. O.) fanden sie bei der Destillation des Rohbenzols mit Alkalien als Zersetzungsproduct von Cyanmethyl vor.

Aceton, $C_3H_6O = CH_3 - CO - CH_3$.

Siedepunkt 56°; specif. Gew. bei 18° 0,7921; löslich in Wasser, Alkohol, Aether ꝛc. in allen Verhältnissen; sehr brennbar. Von Heusler (loc. cit.) aus Benzolvorlauf durch Extraction mit Wasser abgeschieden.

Methyl-Aethylketon, C_4H_8O.

Ist zusammen mit dem vorigen von K. E. Schulze (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 411) in mit Schwefelsäure behandeltem Benzolvorlauf gefunden worden. Er glaubt, daß diese Körper erst durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Methyl- bezw. Aethylacetylen entstanden seien.

Benzoesäure, $C_7H_6O_2$.

Schmelzpunkt 121,4°; Siedepunkt 249,2°; von K. E. Schulze [3]) in den Rückständen von der Phenolfabrikation gefunden.

Phenol (Carbolsäure), C_6H_6O.

Syn. Phenylsäure, Phenylalkohol (Acide phénique). Entdeckt 1834 von Runge [4]), genauer untersucht zuerst von Laurent, dann von vielen anderen Chemikern. Es wurde lange Zeit mit Reichenbach's „Kreosot" verwechselt, das aus Buchenholztheer dargestellt war, obwohl Runge und Laurent selbst hiergegen protestirten, da Reichenbach, Gmelin u. A. jene Verwechselung begünstigten. Daher wurde „Kreosot" factisch synonym mit „Carbolsäure" (Acide phénique) gebraucht, bis alle Zweifel in dieser Beziehung durch Gorup-Besanez aufgeklärt wurden [5]). Eine ausführliche Monographie mit

---

[1]) Watson Smith, Privatmitth. an Lunge. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 488. — [3]) Ibid. 1885, S. 615. — [4]) Pogg. Ann. 21, 69; 32, 308. — [5]) Vergl. Schorlemmer, Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 152.

Rücksicht auf ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung und Untersuchung widmete Köhler[1]) der Carbolsäure.

Das Phenol ist eine der am häufigsten auftretenden Substanzen; es findet sich fertig gebildet in der Natur, tritt als Stoffwechselproduct im thierischen Organismus auf und entsteht bei vielen chemischen Processen, besonders bei der pyrogenen Zersetzung organischer Stoffe. Watson Smith (loc. cit.) fand dasselbe unter den Extractionsproducten japanischer Steinkohlen, Griffiths[2]) im Holze, den Nadeln und Zapfen der Kiefer (Pinus silvestris); Pebal und Freund[3]) wiesen es im galizischen, Markownikow und Ogloblin[4]) im kaukasischen Erdöl nach. Es findet sich ferner nach Wöhler[5]) fertig gebildet im Castoreum (Bibergeil, Absonderung der Präputialdrüsen des Bibers), nach Städeler[6]), Lieben[7]), Landolt[8]) und Christiani[9]) im Harne von Menschen und Thieren. Munk[10]) fand in normalem Menschenharn bei gemischter Kost 0,004 g Phenol im Liter, welche Menge sich bei pathologischen Verhältnissen nach Salkowski[11]) auf 1,5575 g steigern kann. Nach Baumann[12]) findet sich das Phenol (auch Kresole) im Harn nicht als solches, sondern in Form der Phenylschwefelsäureäther. Phenole entdeckte ferner Brieger[13]) im jauchigen Eiter des Menschen, Baumann[14]) fand solche unter den Fäulnißproducten der Eiweißstoffe und Weyl[15]) als Product der Fäulniß auf Tyrosin. Letzteres ist ohne Zweifel das Ausgangsmaterial für das Auftreten von Phenol in thierischen Stoffwechselproducten, was von Baumann[16]) experimentell erwiesen worden ist.

Phenol entsteht auch direct aus Benzol im thierischen Organismus, wie Schultzen und Naunyn[17]) nachgewiesen haben; auch in diesem Falle tritt es nach Baumann[18]) im Harn in Form von Phenolschwefelsäure auf.

Die Oxydation des Benzols zu Phenol gelang Hoppe-Seyler[19]) durch Schütteln desselben mit Wasser und Palladiumwasserstoff, Leeds[20]) durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf mit Wasser und Benzol übergossenen Phosphor. In beiden Fällen erfolgt die Oxydation durch das gebildete Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung $C_6H_6 + \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} = C_6H_5.OH + H_2O$. Durch Einleiten von Sauerstoff in siedendes Benzol konnten Friedel und Crafts[21]) gleichfalls die Bildung von Phenol constatiren, welche nach der Gleichung $C_6H_6 + O = C_6H_5.OH$ erfolgt. Diese Methoden können indessen ledig-

[1]) Carbolsäure und Carbolsäurepräparate, ihre Geschichte, Fabrikation, Anwendung und Untersuchung. Von Dr. H. Köhler, Berlin 1891. — [2]) Chem. News 49, 95. — [3]) Ann. Chem. Pharm. 115, 19. Jahresber. 1860, S. 475. — [4]) Chem. Centralbl. 12, 607. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 51, 46; 67, 360. — [6]) Ibid. 77, 18. — [7]) Ibid., Suppl. 7, 240. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 770. — [9]) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 273. — [10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1596. — [11]) Ibid. 9, 1595; 10, 842. — [12]) Ibid. 9, 54. — [13]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 366. — [14]) Ibid. 1, 60; 3, 250. — [15]) Ibid. 3, 312. — [16]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1450; 13, 279. — [17]) Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867, S. 34. — [18]) l. c. — [19]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1551. — [20]) Ibid. 14, 975. — [21]) Bull. soc. chim. 31, 463.

lich als interessante Bildungsweisen gelten; für die Darstellung des Phenols sind sie ohne Belang.

In reichlicher Menge erhält man Phenol auf synthetischem Wege aus Anilin nach der von Peter Grieß[1]) gefundenen Methode durch Diazotirung und Zersetzung der gebildeten Diazoverbindung durch Kochen mit verdünnten Säuren:

$$C_6H_5.N = NCl + H_2O = N_2 + HCl + C_6H_5.OH.$$

Ein weiterer Weg ist gleichzeitig und unabhängig von einander durch Kekulé[2]), Wurtz[3]) und Dusart[4]) in der Zersetzung der Benzolsulfosäure durch schmelzendes Kali gefunden und von Degener[5]) in seinem quantitativen Verlauf näher studirt worden. Der Vorgang, welcher dabei stattfindet, läßt sich durch die Gleichung $C_6H_5.SO_3H + KOH = SO_3KH + C_6H_5.OH$ ausdrücken. Diese Synthese des Phenols hat zu Zeiten hoher Carbolsäurepreise, wie wir später sehen werden, auch technisch eine Rolle gespielt und das auf diesem Wege erzeugte Product ist wegen seiner hervorragenden Reinheit und seinem milden Geruch im Handel freudig begrüßt worden.

Phenol entsteht ferner in quantitativer Menge beim Erhitzen der drei isomeren Oxybenzoösäuren[6]), wobei dieselben glatt in Kohlensäure und Phenol zerfallen:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} = CO_2 + C_6H_5.OH.$$

Berthelot[7]) beobachtete die Bildung desselben beim Erhitzen der Dämpfe von Alkohol und Essigsäure in einem glühenden Rohre und ebenso gelang ihm der Aufbau des Phenols aus Acetylen, indem er das Gas in rauchende Schwefelsäure leitete und die gebildete Sulfosäure mit Kali verschmolz.

Endlich bildet sich auch Phenol bei einer Reihe von complicirteren chemischen Processen, deren Anführung uns hier zu weit führen würde, sowie bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen, wie z. B. von Holz[8]), Braunkohlen[9]), Knochen[10]) ꝛc. Es findet sich gerade im Steinkohlentheer viel reichlicher als in allen anderen Theersorten. Im reinen Zustande bildet es lange, weiße Krystallnadeln, welche bei 42,2° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei 182° ohne Zersetzung sieden. Das gewöhnliche „reine" Phenol, welches noch Spuren von Kresol oder Wasser enthält, hat einen niedrigeren Schmelzpunkt, gewöhnlich 35,5°, und siedet bei 188°. Das von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 123; 113, 201; Suppl. I, S. 100; 121, 257; 137, 39; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1618. — [2]) Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 193. — [3]) Compt. rend. 64, 749; Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 299. — [4]) Compt. rend. 64, 859; Zeitschr. f. Chem. N. F. 3, 301. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 17, 394. — [6]) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 139, 143; Gerhardt, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 7, 215; Rosenthal, Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 627; Klepl, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 18, 159. — [7]) Ann. Chem. Pharm. 139, 289; Compt. rend. 68, 539. — [8]) Marasse, Ann. Chem. Pharm. 107, 59. — [9]) Rosenthal, Chem.-Ztg. 1890, S. 870. — [10]) Weidel und Ciamician Monatsh. f. Chem. I, S. 279.

Adrieenz[1]) untersuchte und als besonders rein bezeichnete Phenol, welches bei 37,8° flüssig wurde, bei 34,3° wieder erstarrte und bei 183,3 bis 184,1° siedete, ist demnach noch nicht absolut rein gewesen. Das ganz reine (bei 42° schmelzende) Phenol ist weniger zerfließlich als das bei 35° schmelzende, welches fast immer etwas Kresol enthält. Choay[2]) bestimmte den Schmelzpunkt und Siedepunkt von chemisch reinem Phenol und fand ersteren zu 42,5 bis 43°, letzteren zu 178,5°. An feuchter Luft absorbirt das Phenol jedenfalls Wasser, wobei sich sein Schmelzpunkt erniedrigt, indem sich ein Hydrat von der Formel C_6H_6O, H_2O, mit 16,07 Proc. Wasser, bildet, welches bei 17,2° schmilzt[3]). Dieses Hydrat ist wohl jedenfalls dasselbe, welches Calvert[4]) krystallisirt erhielt, indem er 4 Thle. Phenol mit 1 Thl. Wasser einer Temperatur von 4° aussetzte, dem er aber den Schmelzpunkt 16° und die Formel $2(C_6H_6O), H_2O$ giebt. Es fängt bei 100° an, Wasser zu verlieren, und kommt so allmälig auf den Siedepunkt des wasserfreien Phenols.

In sehr feuchter Luft absorbirt dieses Hydrat noch mehr Wasser und bleibt flüssig. Wenn man zu Phenol so lange Wasser zusetzt, als es sich damit mischt, so enthält die resultirende Flüssigkeit etwa 27 Proc. Wasser, was fast genau einem Hydrate, $C_6H_6O, 2H_2O$, entspricht, das 27,7 Proc. H_2O erfordert. Doch giebt diese Flüssigkeit schon beim Schütteln mit 4 Vol. Benzol das Phenol vollständig an dieses ab, mit Ausscheidung des Wassers (Allen).

Das specifische Gewicht des Phenols bei 18° ist 1,065. Seine Ausdehnung ist nach H. Kopp für die Temperatur t bei 760 mm Druck:

$$V_t = 1 + 0{,}0006744\,t + 0{,}000001721\,t^2 - 0{,}00000000050408\,t^3.$$

Adrieenz (a. a. O.) giebt folgende Tabelle über das Volumen des Phenols:

Temperatur	Specif. Gew.	Volumen
40°	1,05433	1,01504
50°	1,04663	1,02259
60°	1,03804	1,03036
70°	1,02890	1,04028
80°	1,01950	1,04984
90°	1,01015	1,05951
100°	1,00116	1,06899

Trotz seiner Zerfließlichkeit ist das Phenol nicht sehr leicht löslich in Wasser, während es in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Glycerin ꝛc. in allen Verhältnissen löslich ist. Man giebt gewöhnlich an, daß 1 Thl. Phenol sich in 20 Thln. Wasser löse; manche Angaben enthalten sogar eine bedeutend höhere Ziffer für das Wasser. Alexeieff giebt folgende Daten: 100 Thle. Wasser von 11° lösen 4,83, von 35° 5,36, von 58° 7,33, von 77° 11,83 Thle. Phenol; bei 84° mischen sich beide Flüssigkeiten in allen Verhältnissen. Umgekehrt lösen 100 Thle. Phenol bei 9° 23,3, bei 32° 26,75, bei 53° 31,99, bei 71° 40,72 Thle. Wasser. Aber nach Allen (a. a. O.) löst sich die flüssige

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 443. — [2]) Compt. rend. 118, 1211. — [3]) Allen, The Analyst 3, 319. — [4]) Journ. Chem. Soc. 1865, p. 66.

wässerige Carbolsäure in ihrem 11,1fachen Volumen kaltem Wasser, entsprechend einer Löslichkeit von 1 Gewthl. reinem Phenol in 10,7 Thln. Wasser, oder einem Gehalt der gesättigten Lösung von 8,56 Proc. Andere Beobachter haben gefunden, daß ein etwas wasserhaltiges Phenol in überschüssigem Wasser leichter löslich ist als wasserfreies Phenol, was vielleicht den Unterschied zwischen Allen's Beobachtungen und denen anderer Forscher erklärt. Nach Hamberg[1]) löst sich reinste Carbolsäure (Schmelzpunkt 40 bis 41°, Erstarrungspunkt 39°, Siedepunkt 180 bis 180,5°) bei 16 bis 17° in 15 Thln. Wasser, bei 40° in 2 Vol. Ammoniak von 0,96 specif. Gew. zu einer klaren Flüssigkeit, die jedoch bei 17 bis 18° milchig wird. Die sonstigen Angaben über schwierigere Löslichkeit der Carbolsäure erklären sich daraus, daß eine Beimischung von Kresylsäure die Löslichkeit herabdrückt. Die wässerige Lösung röthet Lackmus nicht. Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform entziehen das Phenol seiner wässerigen Lösung. Kalte Petroleumessenz (Ligroin) löst es nur wenig. Schweißinger[2]) macht darüber folgende Angaben: 1 Thl. Phenol löst sich bei

43°	42°	41°	39°	37°	35°	32°	29°	27°	25°	23°	21°	19°	16°
in 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	40

Theilen Benzin. Aehnlich ist auch die Löslichkeit in Paraffinum liquidum. Von dieser Eigenschaft des Phenols wird bei der fabrikmäßigen Herstellung der Carbolsäure in losen Krystallen Gebrauch gemacht.

Der Geruch der Carbolsäure gleicht fast ganz dem des Holztheer-Kreosots, ist also intensiv rauchartig, übrigens bei sehr reinem Phenol (ebenso wie der Geschmack) schwächer als bei unreinem, so daß man ihn durch wenige Tropfen Geraniumöl maskiren kann, welches zugleich die Säure stets flüssig erhält. Ihr Geschmack ist beißend und zugleich süß; sie greift die Epidermis heftig ätzend an, indem sie dieselbe weiß färbt und sie verhärtet und einschrumpfen macht. Ihre Handhabung muß daher mit Vorsicht geschehen; Einreiben mit fettem Oel mindert den Schmerz und die bösen Folgen einer äußerlichen Aetzung mit Carbolsäure. Innerlich wirkt sie natürlich giftig, und zwar einmal durch ihre ätzende Wirkung auf die Schleimhäute, zweitens durch die Eigenschaft, das Eiweiß zu coaguliren; sie scheint auf das System durch Paralyse der Nervencentren zu wirken. Nach Allen ist die Wirkung selbst einer momentanen Berührung von starker Säure mit einer größeren Oberfläche der unteren Körpertheile meist tödtlich, aber auf die Arme wirkt sie verhältnißmäßig wenig ein.

Die giftigen und coagulirenden Eigenschaften des Phenols äußern sich namentlich auch darin, daß es die Entwickelung niederer Organismen verhindert; hierdurch ist es eines der wichtigsten Mittel zur Verhinderung der Gährung und Fäulniß, zur Desinfection, zur Lister'schen Wundbehandlung ꝛc. geworden, und verdankt seine technische Verwendung (abgesehen von seiner Verarbeitung zu Pikrinsäure und anderen Farbstoffen, zu Salicylsäure ꝛc.) nur dieser Eigenschaft.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, S. 751. — [2]) Pharm. Ztg. 1885, S. 259.

Lösungen von Phenol in Oelen besitzen nicht dieselbe Desinfectionskraft wie solche in Wasser[1]).

Nicht völlig reines Phenol röthet sich mehr oder weniger schnell, namentlich unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes; die Ursache hiervon ist nicht ganz sicher; vielleicht ist es die Bildung von Rosolsäure durch den Einfluß von Spuren von Mineralsäuren bei Gegenwart von Homologen und von Sauerstoff. Diese Röthung wird häufig Spuren von Kupfer[2]) oder von anderen Metallen[3]) zugeschrieben, welche mit Phenol Verbindungen von rother Farbe bilden sollen. Rosolsäure wird auch von Anderen als Ursache der rothen Farbe, z. B. von Yom[4]), angenommen; andere Oxydationsproducte von Ebell[5]). Wir kommen später auf diesen Punkt zurück, wollen indessen schon an dieser Stelle anführen, daß die Ursache der Rothfärbung nicht in der Bildung von Rosolsäure gefunden werden kann, da diese sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löst, während der Farbstoff der roth gewordenen Carbolsäure sich mit blauer Farbe darin löst. Richardson[6]) wollte gefunden haben, daß im rothgefärbten Phenol sich Wasserstoffsuperoxyd vorfindet, und schreibt diesem die Ursache der Färbung zu, indessen hat A. Bach[7]) diese Vermuthung auf experimentellem Wege widerlegt. Man hat die Ursache des Rothwerdens der Carbolsäure von mancher Seite[8]) einer Oxydation derselben, ohne Mitwirkung etwaiger Verunreinigung zugeschrieben, da auch das synthetische Product die gleiche Eigenschaft zeigt. Es scheint aber, daß Kraemer und Spilker[9]) in dem Einflusse des Indens, das ja auch in diesem Producte vorkommen kann, das Richtige vermuthen.

Charakteristische Reactionen sind folgende: Ein Tropfen einer verdünnten Lösung von Phenol zu einer Lösung von 1 Thl. Molybdänsäure in 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure giebt eine gelbbraune Färbung, welche bald in Violett übergeht. Erwärmen bis 50°, aber nicht darüber, ist dienlich. (Da diese Reaction auf Reduction der Molybdänsäure beruht, so werden sehr viele Körper störend darauf einwirken.) — Durch Eisenchlorid (Ueberschuß zu vermeiden!) kann man 1 Thl. Phenol in 3000 Thln. Wasser[10]) durch violette Färbung nachweisen; Neutralsalze sind aber oft störend. — Beim gelinden Erwärmen von 20 ccm einer Lösung von 1 Thl. Phenol in 5000 Thln. Wasser, mit Ammoniak und Eau de Javel (nicht im Ueberschuß), entsteht eine bleibende dunkelblaue Färbung, welche durch Säuren roth wird[11]). — Verdünnte Lösungen von Phenol geben, wie Landolt 1871 nachwies, mit Bromwasser einen kry-

---

[1]) Koch, Wolffhügel u. Knorre, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 244. — [2]) z. B. Sicha, ibid. 1882, S. 397. — [3]) Kremel, Chem.-Ztg., Rep., 1886, S. 14; Meyke, Wagner's Jahresb. 1883, S. 513. — [4]) Pharm. Journ. Transact. 1881, S. 1051. — [5]) Repert. analyt. Chemie 1884, S. 17. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 415; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, Ref., S. 783. — [7]) Monit. scient. [4] 8, 508; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, Ref., S. 790. — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 107; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, Ref., S. 594. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 648. — [10]) Nach Salkowski schon nicht mehr in 2000 Thln., nach Schaer (s. u.) in noch weniger. — [11]) Besondere Vorsichtsmaßregeln von Salkowski, Zeitschr. f. anal. Chem. 1872, S. 94.

stallinischen Niederschlag von Tribromphenol, $C_6H_3Br_3O$; selbst eine nur $^1/_{60000}$ Thl. Phenol enthaltende Lösung noch nach 24 Stunden.

Eine sehr schöne Reaction auf alle Phenole ist die von Liebermann[1]) angegebene: Zu einer salpetrige Säure enthaltenden Schwefelsäure gesetzt, entsteht eine braune, dann grüne, zuletzt königsblaue Mischung, welche eine prachtvoll blaue Lösung in Alkalien giebt.

Eine Zusammenstellung vieler Reactionen auf Phenole, namentlich auch im Gegensatz zu Holzkreosot, giebt Waller[2]).

Nach einer Untersuchung von Ed. Schaer[3]) sind Folgendes die Grenzen der Empfindlichkeit der wichtigsten Phenolreactionen (in wässerigen Lösungen des Phenols oder Destillaten aus phenolhaltigen Flüssigkeiten).

1. Tribromphenol-Reaction (qualitativ). Die deutliche Fällung resp. Niederschlagsbildung bei Zusatz frischen Bromwassers tritt noch ein bei Verdünnung von 1:40000 bis 50000. Ueber diese Grenze hinaus ist noch deutliche Trübung wahrnehmbar bis zu Verdünnungen von 1:80000. In den letzten Fällen nimmt die Trübung beim Stehen langsam die Form minimer krystallinischer Sedimente an (unter allmäliger Klärung der Flüssigkeit).
2. Mercuronitrat-Reaction. Bei Erwärmung von Phenollösungen mit circa $^1/_2$ bis $^1/_3$ Vol. einer mäßig concentrirten (10- bis 15 proc.) Lösung von Mercuronitrat reiner Beschaffenheit erscheint nach kurz dauernder Erhitzung auf den Kochpunkt eine rosarothe, stark verdünntem Blute ähnliche Färbung, die 1 bis 2 Stunden nachher am stärksten auftritt. Die Reaction ist sehr empfindlich, besitzt annähernd die Empfindlichkeit von Nr. 1 und hält längere Zeit an.
3. Die Ammon-Chlor- oder Ammon-Brom-Reaction. Mehr oder weniger intensiv indigblaue Färbung, wenn die Phenollösung zuerst mit wenig caustischem Ammoniak und daraufhin mit etwas frischem gesättigten Chlorwasser oder (besser und sicherer) mit Bromwasser versetzt wird. — Diese Reaction geht bis auf die Verdünnung von 1:10000 und zeichnet sich durch außerordentliche Stabilität (beim Stehen an der offenen Luft) aus, d. h. sie bleibt viele Tage und Wochen unverändert.
4. Ferrisalz-Reaction. Die bei Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu phenolhaltigem Wasser eintretende blauviolette Färbung stellt die wenigst empfindliche Reaction dar und geht mit Schärfe nicht über Verdünnungen von 1 : 1000 bis 1 : 1500 hinaus; außerdem bei manchen anderen Körpern auftretend und somit nur als Controlreaction verwendbar.

Die quantitative Bestimmung des Phenols wird später beschrieben werden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 248. — [2]) Chem. News 43, 150. — [3]) Arch. d. Pharm. April 1881.

Das Phenol ist der Typus einer ganzen Reihe von Körpern, welche gewissermaßen zwischen den Alkoholen und Säuren in der Mitte stehen. Der ältere und in der Technik noch meist gebräuchliche Name „Carbolsäure" wird deshalb in wissenschaftlichen Schriften kaum mehr gebraucht. Die Phenole bilden eine Classe für sich, nämlich die Abkömmlinge aromatischer Verbindungen, in denen Wasserstoffatome des Benzolkerns durch die Hydroxylgruppe, OH, ersetzt sind. In dieser läßt sich der Wasserstoff leicht durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzen, ohne daß jedoch im Uebrigen die charakteristischen Merkmale einer Säure vorhanden wären.

Phenol löst sich daher viel leichter selbst in verdünnten Lösungen von Alkalien, als in Wasser, unter Bildung von leicht löslichen und krystallisirbaren Verbindungen, z. B. mit Kali, Natron, Ammoniak, welche man als „carbolsaures Natron" oder als Phenolnatrium, $C_6H_5.ONa$, ꝛc. bezeichnet. Sehr beständig sind diese Verbindungen nicht; sie werden zwar nicht durch Verdünnen mit Wasser zersetzt, wohl aber beim Erhitzen im trockenen Zustande, wobei das Phenol zum Theil wieder frei wird. Auch Aether und Alkohol lösen diese Verbindungen. Man kann daher die Phenole durch Behandlung der Theeröle mit wässerigen Alkalien von den indifferenten Oelen trennen; doch sind sie darin nicht gleich leicht löslich.

Auch concentrirte Schwefelsäure löst das Phenol unter Bildung von Sulfosäuren, und entfernt es so aus Theerölen, welche aber leicht ein wenig von der Sulfosäure zurückhalten. Salpetersäure giebt Nitroproducte, von denen eines technische Wichtigkeit besitzt, nämlich die Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei Gegenwart von Körpern, welche Methankohlenstoff liefern können, zugleich mit freien Mineralsäuren und Sauerstoff, entsteht Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$. Hierauf beruht die technische Darstellung des Corallins aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure, vielleicht aber auch die Rothfärbung des unreinen Phenols, wobei das Kresol, $C_6H_4.CH_3.OH$, den Methankohlenstoff durch seine Methylgruppe liefert.

Interessant ist auch eine Beobachtung von Döbner[1]), welcher gefunden hat, daß Phenol in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat bei niedriger Temperatur in inactive Weinsäure und Oxalsäure gespalten wird.

Kresole, $C_7H_8O = C_6H_4(CH_3)(OH)$.

Syn. Oxytoluol, Kresylsäure. Es giebt drei Isomere dieser Formel; der Steinkohlentheer enthält ein Gemenge derselben. Das Orthokresol (1,2) schmilzt bei 31° und siedet bei 185 bis 186°. Eine neuere Bestimmung von Béhal[2]) ergab den Schmelzpunkt 30° und den Siedepunkt 188,5°. Das Orthokresol löst sich nach Gruber[3]) bei normaler Temperatur in einer Menge von 2,50 Vol.-Proc. in Wasser.

Das Parakresol (1,4) bildet farblose Prismen, welche nach Béhal (loc. cit.) bei 36,5° schmelzen und bei 199° sieden. Seine Löslichkeit in Wasser

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 1753. — [2]) Compt. rend. 118, 1211; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, Ref., S. 505. — [3]) Arch. f. Hyg. 17, 618; Zeitschr. f. ang. Chem. 1893, S. 613.

ist geringer als die des Orthokresols, indem letzteres bei gewöhnlicher Temperatur nur 1,80 Vol.-Proc. aufnimmt. Seine wässerige Lösung wird ebenso, wie diejenige des m-Kresols, durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Das Metakresol (1,3) siedet bei 195 bis 200°; es wird meist als eine dicke Flüssigkeit erhalten, die selbst bei — 80° nicht erstarrt; aber Staedel[1]) hat gezeigt, daß man es im festen Zustande erhalten kann, wenn man es auf — 18° abkühlt und die Krystallisation durch Einwerfen eines Kryställchens von Phenol einleitet. Es schmilzt dann bei + 3 bis 4°.

Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nach Gruber nur 0,53 Vol.-Proc.

Die Kresole, welche früher nur zu Desinfectionszwecken benutzt wurden, spielen neuerdings in der Anilinfarbenindustrie eine nicht unbedeutende Rolle und werden zu diesem Zwecke aus Steinkohlentheer in reiner Form abgeschieden. Verfahren zur Reindarstellung der drei Isomeren aus Theerkresol geben Riehm[2]) und Lederer[3]). Wir werden auf dieselben im speciellen Theile noch zurückkommen.

Die käufliche Kresylsäure ist ein Gemisch aller drei Isomeren. Nach K. E. Schulze (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 410) enthält sie etwa 40 Proc. Metakresol, 35 Proc. Orthokresol und 25 Proc. Parakresol. Kresol aus Braunkohlentheer besteht nach E. von Boyen[4]) aus ungefähr 2 Proc. Phenol und 40 Proc. Kresolen. Von diesen letzteren sind etwa 70 Proc. Meta- und 20 bis 30 Proc. Parakresol, während Orthokresol, wenn es überhaupt darin vorkommt, nur in sehr geringer Menge vorhanden sein kann. Der über 225° siedende Antheil des Braunkohlenkresols besteht aus Kreosol.

Das Steinkohlentheerkresol ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,044, ist noch bei — 18° flüssig, viel weniger löslich in Wasser und Alkalien als Carbolsäure und hat einen höheren Siedepunkt, etwa 185 bis 203°. Mit Eisenchlorid giebt es dieselbe Reaction wie Carbolsäure; gegen starke Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich auch ähnlich, wird aber heftiger angegriffen. Mit Brom giebt es eine ähnliche Verbindung wie Phenol, nämlich $C_6HBr_3(CH_3)(OH)$, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Seine antiseptischen Eigenschaften sind noch stärker als diejenigen der Carbolsäure.

Allen hat folgende Tabelle über den Unterschied zwischen Carbolsäure (Calvert's Nr. 1) und Kresylsäure (aus Calvert's Nr. 5 durch Fractioniren erhalten) aufgestellt:

	Carbolsäure	Kresylsäure
Schmelzpunkt	Bei gewöhnlicher Temperatur fest; durch Wasserzusatz verflüssigt; sowohl die reine als die hydratische Säure durch Kältemischung erstarrend.	Flüssig; weder die reine noch die hydratische Säure durch Kältemischungen erstarrend.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 8443. — [2]) D. R.-P. 53 307 (erloschen); Zeitschr. f. ang. Chem. 1890, S. 647. — [3]) D. R.-P. 79 514; Zeitschr. f. ang. Chem. 1895, S. 114. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, Ref., S. 151.

	Carbolsäure	Kresylsäure
Siedepunkt	182°.	198 bis 203°
Löslichkeit der hydratischen Säure in kaltem Wasser	1 Vol. auf 11 Vol. Wasser.	1 Vol. auf 29 Vol. Wasser.
Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit von 0,880 specif. Gew.	Leicht und vollkommen löslich in gleichem Volumen; Lösung nicht getrübt durch Zusatz von weniger als $1^1/_2$ Vol. Wasser. NB. Ein Theil Carbolsäure + 3 Kresylsäure lösen sich im gleichen Volumen Ammoniakflüssigkeit, werden aber durch wenige Tropfen Wasser wieder ausgeschieden.	Fast unlöslich; verlangt fast 16 Volumina und bildet dann krystallinische Schuppen.
Reaction mit einer Lösung von 6 Thln. NaOH in 94 Thln. Wasser	Vollständig löslich in gleichem Volumen; Zusatz von mehr Natronlauge, bis zu 6 Vol., verursacht keine Aenderung.	Unlöslich in kleinen Mengen. Bei großem Ueberschuß verschwindet sie und es bilden sich krystallinische Schuppen.
Reaction mit einer Lösung von 9 Thln. NaOH in 91 Thln. Wasser	Leicht und vollständig löslich. Bei Zusatz von 7 Vol. Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, wird aber durch 8 Vol. Wasser niedergeschlagen. Löslich in 2 Vol. der Natronlauge, wird nicht niedergeschlagen durch einen geringeren Ueberschuß als 5 bis 6 Vol.	Löslich in gleichem Volumen, aber durch wenige Tropfen Wasser niedergeschlagen. Wenn man ein gleiches Volumen Wasser zusetzt, trennt sich das ursprüngliche Volumen ab. Die Lösung in Natronlauge wird wieder niedergeschlagen, wenn man $3^1/_2$ Vol. Natronlauge zusetzt.
Reaction mit Petroleumessenz (Ligroin)	Absolute Säure mischt sich in jedem Verhältniß mit heißem Ligroin, aber nur mit $^1/_2$ Vol. kaltem Ligroin, durch Ueberschuß wieder niedergeschlagen. Mit 3 Vol. Ligroin Volumen unverändert; die oberste Schicht enthält Carbolsäure, welche bei plötzlicher Abkühlung in einer Kältemischung heraus krystallisirt.	Absolute Säure mischbar mit Ligroin in allen Verhältnissen. Keine Abscheidung von Krystallen oder Flüssigkeit bewirkt durch plötzliche Abkühlung in 3 Vol. Ligroin.
Verhalten zu Glycerin von 1,258 spec. Gew.	Mischbar in allen Verhältnissen. 1 Vol. Carbolsäure und 1 Vol. Glycerin wird durch 3 Vol. Wasser nicht niedergeschlagen; bei Gegenwart von 25 Proc. Kresol sind jedoch 2 Vol. Wasser ein Maximum.	Mischbar in allen Verhältnissen. 1 Vol. Kresol, gemischt mit 1 Vol. Glycerin, wird durch 1 Vol. Wasser vollkommen niedergeschlagen.

Hiernach ist die Kresylsäure schwerer löslich als Carbolsäure in Wasser, Ammoniak, Glycerin und Natronlauge, aber leichter löslich in Ligroin. Hierdurch kann man die Gegenwart erheblicher Mengen von Kresylsäure in Carbolsäure entdecken, aber an eine Benutzung dieser Reactionen zur quantitativen Bestimmung dieser Körper ist nicht zu denken. Eine approximative Bestimmung dieser Art wird später gegeben werden. Die Löslichkeit des Theerkresols (Trikresol) in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur beträgt nach Gruber 2,55 Vol.-Proc.

Lunge und Zschokke[1]) haben Versuche über den Schmelzpunkt der Gemische von reinem Phenol und reinem Parakresol in bestimmten Verhältnissen angestellt; das Resultat ihrer Beobachtungen ist auf folgender Tabelle verzeichnet, welche jedoch keine directe analytische Anwendung finden kann, da das käufliche Kresol auch andere Isomeren enthält.

Phenol Proc.	Parakresol Proc.	Schmelzpunkt	Phenol Proc.	Parakresol Proc.	Schmelzpunkt
100	0	+ 40,5°	50	50	— 2,5°
95	5	27,8	45	55	— 0,9
90	10	23,9	40	60	+ 1,2
85	15	20,3	35	65	3,5
80	20	16,7	30	70	6,7
75	25	12,6	25	75	12,4
70	30	8,6	20	80	16,2
65	35	4,7	15	85	20,8
60	40	0,75	10	90	25,9
55	45	— 2,5	5	95	28,5
			0	100	32,5

Im Anschluß an die Kresole haben wir noch drei eigenthümliche Körper zu erwähnen, welche Zmerzlikar als Zersetzungsproducte bei der Destillation von roher Carbolsäure zuerst beobachtet hat und welche von H. Schwarz[2]) unter dem Namen

Pyrokresole

beschrieben worden sind. Diese drei isomeren Körper von der empirischen Formel $C_{15}H_{14}O$ finden sich bisweilen in dem butterartigen Destillat, welches bei der Destillation der Rohphenole auf Koks als letzter Antheil übergeht und offenbar einer tief eingreifenden Zersetzung der in diesem Stadium der Destillation vorherrschenden Kresole seine Entstehung verdankt. Wahrscheinlich die gleichen Producte erhält man nach einer neuerlichen Mittheilung von Zmerz-

[1]) Chem. Ind. 1885, S. 6. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 2201.

likar[1]) durch Destillation der Aluminiumphenolate. W. Bott[2]) hat die Pyrokresole durch ein umständliches Verfahren getrennt und beschreibt die einzelnen Isomeren folgendermaßen:

α-Pyrokresol krystallisirt in großen, glänzenden Blättchen mit bläulicher Fluorescenz vom Schmelzpunkt 196°. Es sublimirt bei weiterem Erhitzen so stark, daß man den Siedepunkt nicht genau bestimmen kann.

β-Pyrokresol schmilzt bei 124° und sublimirt ebenfalls, aber nicht so schön. Es krystallisirt in Nadeln und kleinen Blättchen.

γ-Pyrokresol ist der löslichste der drei Körper, schmilzt bei 104 bis 105°, sublimirt nicht, ist aber ohne Zersetzung flüchtig.

Ueber die Structur der Pyrokresole ist man bislang noch ganz im Unklaren; wahrscheinlich sind es anhydritische Verbindungen, in welchen ein Sauerstoffatom die Kohlenwasserstoffreste zusammenhält. Die massenhafte Ausscheidung von Kohle bei ihrer Bildung deutet auf einen weitgehenden Zerfall des Kresolmolecüls. Daß derartige Producte fertig gebildet im Theer vorkommen, ist wenig wahrscheinlich.

Xylenole (Xenole), $C_8H_{10}O = C_6H_3(CH_3)_2(OH)$.

Der Theorie nach kann es sechs geben, von denen bis jetzt vier bekannt sind. Im Steinkohlentheer kommen vermuthlich mehrere derselben vor; auch das sogenannte Phlorol aus Buchenholztheer (Siedepunkt 220°) ist wohl ein Gemisch von solchen[3]).

Die synthetisch erhaltenen reinen Körper sind:

Orthoxenol (1, 2, 4) $= C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$. Schmilzt bei 61° und siedet bei 225°. Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, aus 8- bis 10 proc. Alkohol in orthorhombischen Octaedern, giebt ein lösliches Natronsalz in dünnen Nadeln.

Metaxenol I. (1, 2, 3) $= C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{O}H)(\overset{3}{C}H_3)$. Lange Nadeln oder Platten; schmilzt bei 74,5° und siedet bei 211 bis 212° (Jacobsen) oder bei 73° resp. 216° (Fittig und Hoogewerf).

Metaxenol II. (1, 3, 4) $= C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0362 spec. Gew. bei 0°; wird in der Kälte nicht leicht fest, außer wenn man es mit einem Krystall derselben Substanz berührt[4]); die Krystalle schmelzen bei 26°[5]). Es siedet bei 211,5°, ist schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün, die wässerige blau gefärbt, während die anderen Xylenole mit Eisenchlorid keine Reaction geben.

Paraxenol (1, 3, 4) $= C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{C}H_3)$. Farblose Krystalle, dem Metaxenol I. sehr ähnlich; Schmelzpunkt 74,5 bis 75°, Siedepunkt 211,5 bis 213,5°, specif. Gew. bei 18° 0,9709. Löslichkeit wie das obige.

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895, S. 468. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 646. — [3]) Marasse, Ann. Chem. Pharm. 152, 75. — [4]) Städel u. Hölz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 2921. — [5]) Jacobsen, ibid. S. 3464.

Nach K. E. Schulze (vergl. S. 199) bildet das 1, 3, 5-Metaxenol den Hauptbestandtheil der im Theer vorkommenden Xylenole; vom 1, 2, 4-Xenol ist weniger vorhanden. Letzteres ist von Watson Smith im Hohofentheer aufgefunden worden (Journ. Chem. Soc. Jan. 1886).

Neuerdings hat Béhal (loc. cit.) die Xylenole auf ihre Schmelz- und Siedepunkte untersucht und giebt dafür folgende Temperaturen an:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
o-Xylenol (1:2:3) . . .	73°	212—213°
„ (1:2:4) . . .	65°	222°
p-Xylenol	75°	208—209°
m-Xylenol (1:3:4) . . .	25°	208—209°
„ (1:3:5) . . .	63°	218°

Man kennt noch höhere Phenole der Formeln $C_9H_{11}.OH$ (Mesitylol, Siedepunkt 220°, und Pseudocumenol, Siedepunkt 240°) und $C_{10}H_{13}.OH$ (Thymol, Siedepunkt 230°, und Carvacrol, Siedepunkt 233 bis 235°), deren Vorhandensein im Steinkohlentheer aber nicht nachgewiesen ist.

Phenole mit längeren Seitenketten sind im Steinkohlentheer zwar noch nicht aufgefunden worden, doch ist deren Anwesenheit, seit man auch das Aethylbenzol darin nachgewiesen hat, sehr wahrscheinlich. Béhal giebt für die drei isomeren Aethylphenole folgende Schmelz- und Siedepunkte:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
o-Aethylphenol	flüssig	202—203°
m-Aethylphenol	—40°	214°
p-Aethylphenol	45—46°	218,5—219°

Auch die zweiwerthigen Phenole (Oxyphenole) sind im Steinkohlentheer nicht nachgewiesen, während sie im Holztheer mit ihren Aethern eine Hauptrolle spielen, namentlich das Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, und Homobrenzcatechin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, sowie der Methylester des ersteren (das Guajacol) und des letzteren (das Kreosol).

Naphtole, $C_{10}H_7.OH$.

Beide isomere Naphtole sind in den „grünen Oelen" von der Anthracenfabrikation von K. E. Schulze[1]) aufgefunden worden.

α-Naphtol bildet glänzende Nadeln des monoklinen Systems, riecht ähnlich dem Phenol und hat einen brennenden Geschmack. Specif. Gew. 1,224; schmilzt bei 94 bis 96°, siedet bei 278 bis 280°. Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Benzol ꝛc.; flüchtig mit Wasserdämpfen. Eine Lösung von Chlorkalk giebt mit einer wässerigen Lösung von α-Naphtol eine dunkelviolette Färbung unter Ausscheidung von violetten Flocken; Eisenchlorid giebt weiße Trübung, welche bald in Violett übergeht.

β-Naphtol bildet monokline Schuppen, fast geruchlos, von brennendem Geschmack. Specif. Gew. 1,217; schmilzt bei 122 bis 123°, siedet bei 294°,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 143.

sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Lösungsverhältnisse ähnlich denen des vorigen. Chlorkalk giebt nur eine schwach gelbe Färbung und Eisenchlorid erst eine grüne Färbung, dann eine Abscheidung von weiß bleibenden Flocken.

Anthrol und Phenanthrol, $C_{14}H_9.OH$.

Man kennt zwei Hydroxylderivate des Anthracens, das Anthrol, $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_3OH$, und das Anthranol, $C_6H_4\langle{}^{C.OH}_{CH}\rangle C_6H_4$; wahrscheinlich sind beide im Steinkohlentheer enthalten und sind neben Phenanthrol von Nölting[1]) nachgewiesen, wenn auch nicht im reinen Zustande abgeschieden worden, in den das Anthracen begleitenden Oelen, durch Behandlung des über 300° siedenden Antheils mit Natronlauge.

Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$.

Syn. Aurin. Wurde 1834 von Runge im Theer entdeckt[2]) und später fast gleichzeitig (1859) von Persoz[3]) und von Kolbe und Schmitt[4]) synthetisch (im sehr stark verunreinigten Zustande) aus Phenol durch Behandlung mit Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt. Sie ist seitdem Gegenstand der Untersuchungen von Seiten einer Menge hervorragender Chemiker gewesen; ihre Constitution und selbst ihre genaue Formel wurden aber erst 1878 endgültig festgestellt, zu gleicher Zeit von E. und O. Fischer und von Gräbe und Caro. Man giebt jetzt allgemein der aus Phenol bereiteten Rosolsäure, welche wohl dieselbe wie die im Theer vorkommende ist[5]), die Formel $C_{19}H_{14}O_3$, oder aufgelöst:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-\\ \llcorner O-\end{array}\!\!C\!\!\begin{array}{l} -C_6H_4OH\\ -C_6H_4OH' \end{array}$$

d. h. ein Derivat des Triphenylmethans, in welchem drei Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt und aus dem zugleich ein Molecül Wasser ausgetreten ist. Sie entsteht daher, wenn drei Phenolreste sich an ein Kohlenstoffatom der fetten Serie (Methankohlenstoff) anlagern können, und bildet in der That ein inneres Anhydrid des Trioxytriphenylmethancarbinols. Man nimmt jetzt wohl meist an, daß ihre Bildung aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure darauf beruht, daß die Schwefelsäure aus der Oxalsäure Kohlensäure frei macht, welche im status nascendi ihren Sauerstoff zur Oxydation von 4 H der Phenole abgiebt und durch den Kohlenstoff die Reste verkettet:

$$3C_6H_6O + CO_2 = C_{19}H_{14}O_3 + 2H_2O.$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, S. 386. — [2]) Pogg. Ann. 31, 65, 512; 32, 308, 323. — [3]) Franz. Patent 54910, vom 21. Juli 1861. — [4]) Ann. Chem. Pharm. 119, 119, 169. — [5]) Gräbe u. Caro schlagen vor, für diese Säure den Namen „Aurin" anzunehmen und den Namen „Rosolsäure" für das höhere Homolog, das aus Rosanilin entsteht, zu reserviren; doch ist dies kaum allgemein acceptirt.

Doch führen Nencki (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 1578) und Watson Smith und Staub (Journ. Chem. Soc. 1884, p. 301) die Bildung der Rosolsäure auf die Wirkung von Ameisensäure zurück, welche durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Oxalsäure entsteht.

(Die bei der Bildung des Corallins, d. i. des rohen Reactionsproductes, vor sich gehenden Nebenreactionen sollen hier unberührt bleiben.)

Es ist schon oben (S. 196) darauf hingewiesen worden, daß die Bedingungen für die Bildung von Rosolsäure gegeben sind, wenn außer Phenol selbst noch dessen höhere Homologen, die ja den Methylrest CH_3 enthalten, zugegen sind und Mineralsäuren darauf wirken können, welche Wasser abspalten, wobei jedoch eine Oxydationswirkung mit ins Spiel kommen muß:

$$2C_6H_6O + C_7H_8O + 3O = C_{19}H_{14}O_3 + 3H_2O.$$

Dies könnte es vielleicht erklären, warum die Rothfärbung des Phenols nur unter Mitwirkung der Luft vor sich geht, ebenso wie diejenige des nicht ganz reinen Naphtalins, das jedenfalls noch etwas unverändertes Phenol enthält (vergl. jedoch S. 171).

Man muß daher annehmen, daß die von Runge im Theer gefundene Rosolsäure sich erst bei der Behandlung der Producte mit seinen Reagentien gebildet hat. (Ob die Mineralsäure absolut nothwendig ist, steht noch nicht fest.) Er erhielt sie durch Erschöpfung der Rückstände von der Destillation des Phenols mit Wasser, Auflösen in einem Drittel ihres Gewichts Alkohol und Vermischen mit Kalk. Dabei erhält man eine rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk und einen braunen Niederschlag von brunolsaurem Kalk. Aus ersterer wird durch Essigsäure die Rosolsäure niedergeschlagen und durch mehrmaliges Wiederauflösen in Kalk und Fällen mit Essigsäure, bis sich kein brunolsaurer Kalk mehr abscheidet, gereinigt. Man bekommt schließlich durch Auflösen in Alkohol und Abdampfen eine harte, glasige, orangerothe Masse, deren werthvolle Eigenschaften als Farbstoff Runge schon lebhaft hervorhob, obwohl sie erst eine Generation später praktisch verwendet wurden.

Daß in der That ein Oxydationsproceß hier vor sich geht, beweist der Umstand, daß man durch langsames Erhitzen der schweren Theeröle mit Kalk in Gegenwart von Luft die Ausbeute an Rosolsäure sehr steigern kann (Tschelnitz[1]). Noch weiter ging Angus Smith[2]), welcher direct Phenol, Aetzkali und Manganfuperoxyd zusammen erhitzte.

Brunolsäure (?).

So nannte Runge die im vorigen Artikel beschriebene Säure, welche er aus dem braunen, von der Lösung des rosolsauren Kalkes abfiltrirten Niederschlage abscheiden konnte. Es war eine asphaltähnliche, glasige Masse, jedenfalls ein Gemenge verschiedener Körper, kein chemisches Individuum. Daß neben dem rothen, das Phenol verunreinigenden Körper auch gelbe oder braune Ver-

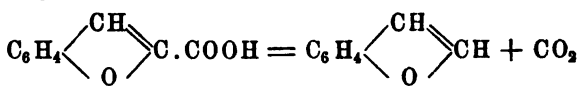
[1]) Wiener akad. Ber. Jan. 1858, S. 169. — [2]) Chem. Gaz. 1858, Nr. 25; Pogg. Ann. 131, 150.

unreinigungen vorkommen, werden wir im 9. Capitel näher sehen. Irgend wie näher untersucht sind diese Körper noch nicht.

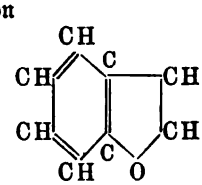
Cumaron, C_8H_6O.

Dieser interessanten Verbindung begegneten Kraemer und Spilker[1]) in den zwischen 168 bis 175° siedenden Bestandtheilen der leichten Theeröle, nachdem dieselben durch Extrahiren mit Lauge und Säure von Phenolen und Basen völlig befreit waren. Die Darstellung des Cumarons beschreiben die gen. Forscher folgendermaßen: In 1 kg des gut von Phenolen und Basen befreiten, stark abgekühlten Theeröls von dem genannten Siedepunkt trägt man etwa 450 g Brom langsam unter stetem Umschütteln, sowie Vermeiden einer Temperatursteigerung über 0° ein. Das Oel färbt sich anfangs tief roth, später rothbraun und scheidet unter mäßiger Entwickelung von Bromwasserstoff einen gelblichweißen, krystallinischen Niederschlag aus, der sogleich durch Filtriren über Glaswolle von der Flüssigkeit getrennt wird. Nach 24 stündiger Ruhe bei einer Temperatur von —5 bis —10° erhält man aus der Mutterlauge noch etwa 80 g großer prismatischer Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform, in welchem sie sich leicht lösen, sofort rein sind. Diese Krystalle, sowie auch der anfangs entstehende krystallinische Niederschlag sind das Dibromid des Cumarons von der Formel $C_8H_6Br_2O$. Dieses schmilzt bei 86° und läßt leicht auf bekannte Weise sein Brom gegen Wasserstoff austauschen.

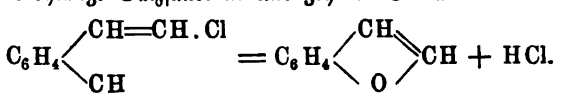
Das Cumaron erhielten Fittig und Ebert[2]) durch Destillation der Cumarilsäure mit Kalk als wasserhelles, bei —18° noch nicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 168,5 bis 169,5°, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Aus der Bildungsweise



ergiebt sich dessen Constitution

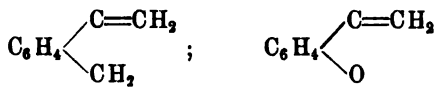


Dieselbe wird bestätigt durch eine glatte Synthese des Cumarons aus o-Oxy-ω-Chlorstyrol, welche Komppa[3]) ausgeführt hat. Dieses spaltet beim Kochen mit wässeriger Rohlauge Salzsäure ab und geht in Cumaron über:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 78; Zeitschr. für ang. Chem. 1890, S. 119. — [2]) Ann. Chem. Pharm. 216, 162. — [3]) Ueber kernsubstituirte Styrole, Helsingfors 1893; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, S. 2969.

Dagegen glauben Dennstedt und Ahrens[1]) dem Cumaron wegen seines, dem Inden analogen Verhaltens gegen salpetrige Säure und der außerordentlichen Aehnlichkeit der beiden Verbindungen mit Styrol die folgende Constitution zusprechen zu können:

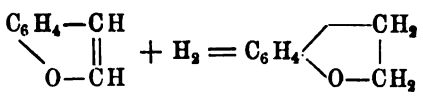


Inden Cumaron

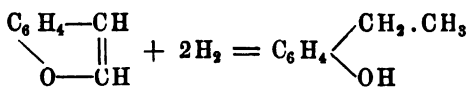
ohne indessen einen schlagenden Beweis für ihre Ansicht beizubringen.

Das Cumaron besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich bei Gegenwart von Mineralwässern zu polymerisiren und in einen festen, harzartigen Körper von muscheligem Bruch und gleicher Zusammensetzung, das Paracumaron[2]), überzugehen. Es verbindet sich mit Pikrinsäure zu dem Pikrat, $C_8H_6O.C_6H_3(NO_2)_3.O$, welches gleichfalls zu seiner Abscheidung aus Theeröl verwendet werden kann. Durch Wasserdampf unter Zufügung von Alkalien wird das Pikrat zerlegt und das Cumaron mit den Dämpfen übergetrieben.

Durch Reduction unter Anwendung von Natrium und absolutem Alkohol erhielt Alexander[3]) nach der Formel:



zum größten Theil das Hydrocumaron; zum kleineren Theil bewirkt die Aufnahme von 4 Atm. Wasserstoff die Sprengung des fünfgliedrigen Ringes unter Bildung von o-Aethylphenol:

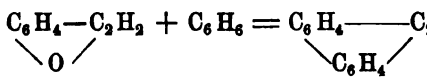


Nach A. L. Dohme[4]) wird Cumaron weder von Ammoniak noch von Anilin, selbst bei 280° im geschlossenen Rohr angegriffen; dagegen gelang es D. Bizzari[5]), durch Erhitzen mit Anilin bei Gegenwart von Chlorzink während fünf Stunden auf 220° eine in weißen Blättern krystallisirende Substanz, welche mit Salzsäure und Pikrinsäure Salze liefert, zu erhalten, die sich als ein Amidophenanthren erwies. Durch Eliminiren der NH_2-Gruppe konnte er daraus Phenanthren gewinnen.

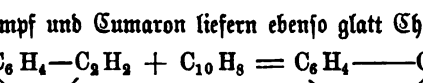
Interessant ist das Verhalten des Cumarons beim Durchleiten seiner Dämpfe für sich oder in Gemeinschaft mit anderen durch ein glühendes Rohr. Cumarondampf wird beim Passiren eines rothglühenden Eisenrohres nicht zersetzt; gemischt mit Benzoldampf bildet sich aber Phenanthren:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 1331. — [2]) D. R.-P. Nr. 53792 der Chem. Fabriks-Actien-Ges. zu Hamburg; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref., S. 233. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, S. 2409. — [4]) Ibid. 1891, Ref., S. 114; Am. Chem. Journ. 13, p. 29. — [5]) Gazz. chim. 20, 607; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref., S. 369.



Naphtalindampf und Cumaron liefern ebenso glatt Chrysen:



Das Cumaron spielt also wahrscheinlich bei der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers eine wichtige Rolle, und es können dieselben mit Vortheil daraus dargestellt werden.

Das Paracumaron dient für sich oder in seinen Auflösungen zum Wasserdichtmachen von Stoffen, Papier, Holz ꝛc. Es kann aus dem cumaronhaltigen Theeröl direct abgeschieden werden, wenn man dieses mit 10 Proc. concentrirter Schwefelsäure oder einer anderen Mineralsäure, wie Salzsäure, tüchtig durchschüttelt und nach kurzer Ruhe von der Säure trennt. Nach dem Waschen mit Wasser und Entsäuern mit Alkali wird destillirt, wobei das Paracumaron in Form eines mehr oder weniger gefärbten Harzes von muscheligem Bruch zurückbleibt.

Methylcumarone

sind bis jetzt im Steinkohlentheer noch nicht nachgewiesen worden, doch ist ihre Anwesenheit in den höheren Theerölfractionen sehr wahrscheinlich. R. Stoermer[1]) hat die folgenden synthetisch dargestellt und näher charakterisirt.

p-Methylcumaron, $\overset{(4)}{CH_3}.C_6H_3\langle\overset{(1)}{O}\rangle CH$, farbloses Oel von kohlenwasserstoffartigem Geruch; Siedepunkt 197 bis 199°, specif. Gew. 1,0467 bei 15°, färbt sich mit Schwefelsäure dunkel rothbraun.

m-Methylcumaron, $\overset{(5)}{CH_3}.C_6H_3\langle\overset{(1)}{O}\rangle CH$, im Geruch nur wenig vom vorigen verschieden; Siedepunkt 195 bis 196°, specif. Gew. 1,056 bei 16°.

o-Methylcumaron, $\overset{(6)}{CH_3}.C_6H_3\langle\overset{(1)}{O}\rangle CH$, farbloses, angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 190 bis 191°.

m-p-Dimethylcumaron, schwach gelb gefärbtes Oel von angenehmem Geruch; Siedepunkt 221°, specif. Gew. 1,060 bei 15°. Färbt sich mit Schwefelsäure bordeauxroth.

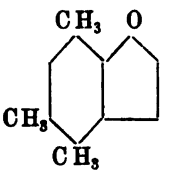
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897, S. 1700.

o-p-Dimethylcumaron, stark lichtbrechendes, intensiv riechendes Oel vom Siedepunkt 221 bis 222°, specif. Gew. 1,036 bei 16°. Färbt sich mit Schwefelsäure methylviolett.

o-m-Dimethylcumaron, Siedepunkt 216°, specif. Gew. 1,041 bei 16°, färbt concentrirte Schwefelsäure erst violett, dann tiefblau. Mit Wasser tritt Entfärbung ein.

Trimethylcumaron, farbloses Oel vom Siedepunkt 236°, erstarrt in der Kälte zu federartigen Krystallen, die schon unterhalb 18° wieder schmelzen. Specif. Gew. 1,0205 bei 21°. Seine Constitution ist:



p-Aethylcumaron, $C_2\overset{(4)}{H_5}.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}\overset{(1)}{O}\\ CH\end{matrix}\right\rangle CH$; stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 217 bis 218°, färbt sich mit Schwefelsäure bläulichrosa, dann blaustichig roth; mit Wasser tritt Entfärbung ein.

Schwefelhaltige Körper.

Schwefelwasserstoff, H_2S,
Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$,
Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium), $(NH_4)NCS$,
Schweflige Säure, SO_2,

kommen jedenfalls im Theer vor, da sie regelmäßige Bestandtheile des Ammoniakwassers bilden (vgl. Band II).

Schwefelkohlenstoff, CS_2,

ist von Vincent und Delachanal[1]) in den leichtest siedenden Theilen des Rohbenzols aufgefunden und war auch schon früher darin vermuthet worden, da er ja regelmäßig im Leuchtgase auftritt. Specif. Gew. 1,272. Siedepunkt 47°. Watson Smith hat ihn ebenfalls, und zwar bis zu 6 Proc., im Rohbenzol aus Londoner Gastheer gefunden. H. L. Greville[2]) hat ihn in großem Maßstabe aus der Schwefelcalcium-Reinigungsmasse der Gasfabriken dargestellt.

Die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol geschieht durch Schütteln einer geringeren Menge desselben mit alkoholischem Kali, wobei er sich in Form von Xanthogenat ausscheidet. Methoden hierfür haben angegeben

[1]) Compt. rend. 86, 340. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 488.

A. W. Hofmann[1]), Nickels[2]), Holland u. Phillips[3]), Biehringer[4]) und Schmitz-Dumont[5]). Eine titrimetrische Methode zur Bestimmung desselben gab in der allerneuesten Zeit noch A. Goldberg[6]).

Der Nachweis des Schwefelkohlenstoffs im Benzol (und Thiophen) gelingt nach G. Minnuni[7]), E. von Meyer[8]), sowie Liebermann und Seyewitz[9]) am besten durch Phenylhydrazin, mit welchem er sich zu unlöslichem phenylsulfocarbazininsaurem Phenylhydrazin verbindet. Das Verfahren kann gleichzeitig zum Entfernen desselben dienen.

Kohlenoxysulfid, COS,

ist zwar im Theer noch nicht direct nachgewiesen worden, dürfte aber jedenfalls darin aufgelöst vorkommen, da die Bedingungen zu seiner Bildung gegeben sind. Es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an Kohlensäure und ein wenig an Schwefelwasserstoff erinnert, von sehr schwach saurer Reaction. Es ist höchst leicht entzündlich und giebt bei genügendem Sauerstoffzutritt Kohlensäure und schweflige Säure, bei beschränktem Sauerstoffzutritt oder bei Abkühlung nur Kohlensäure und Schwefel: $COS + O = CO_2 + S$.

Thiophen, C_4H_4S,

wurde 1883 von Victor Meyer[10]) im Handelsbenzol entdeckt. Es ist die Ursache gewisser Farbenreactionen, welche man bis dahin als charakteristisch für das Benzol gehalten hatte, so der Indopheninreaction Baeyer's, der Claisen'schen Reaction mit Glyoxylsäure und der Laubenheimer'schen Reaction mit Phenanthrenchinon. Die Beobachtung, daß reines, aus natürlicher Benzoesäure dargestelltes Benzol diese Reactionen nicht zeigte, war die Veranlassung zur Entdeckung des Thiophens.

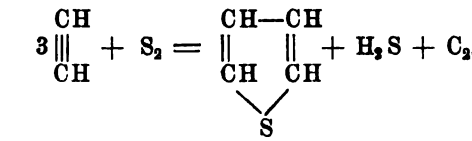
Das Thiophen ist ein nie fehlender Bestandtheil des Steinkohlentheerbenzols, in welchem es bis zu etwa 0,5 Proc. enthalten ist und findet sich auch in geringer Menge in den leichten Destillaten des Braunkohlentheers[11]). Die Gewinnung des Thiophens aus dem im Uebrigen reinen Benzol basirt auf dem Umstande, daß es in concentrirter Schwefelsäure leichter löslich ist, als letzteres. Rohes, mit etwa 30 Proc. Benzol verunreinigtes Thiophen erhält man, wenn man 10 Thle. reinsten Handelsbenzols mit 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure tüchtig agitirt, die erhaltene schwarze Säureschicht mit Wasser sofort verdünnt und auf das Bleisalz der Sulfosäuren verarbeitet. Dieses, ein Gemenge von thiophensulfosaurem und benzolsulfosaurem Blei, wird darauf mit einem Viertel seines Gewichts an Salmiak der trockenen Destillation unterworfen,

---

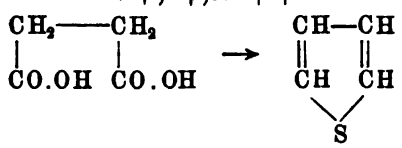
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1732. — [2]) Chem. News 43, 148. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 296. — [4]) Dingl. pol. Journ. 276, 78; Journ. für Gasbel. 1890, S. 341. — [5]) „Chem.-Ztg." 1897, S. 487 u. 510. — [6]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1899, S. 75. — [7]) Gazz. chim. 21, 143. — [8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, Ref., S. 627. — [9]) Ibid. 24, 88. — [10]) Ibid. 16, 1465; Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888. — [11]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 493.

wobei Rohthiophen übergeht. Schulze[1]) vereinfacht das Verfahren dahin, daß er das vom Benzol abgeschiedene Säuregemisch sofort mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und das Rohthiophen daraus mit Dampf abtreibt. 20 ccm Rohthiophen werden in 2 Liter Ligroin gelöst und mit 200 ccm concentrirter Schwefelsäure so lange geschüttelt, bis eine Probe der Ligroinschicht die Indopheninreaction nicht mehr zeigt. Das Thiophen, welches im Uebrigen durch das Bleisalz, wie oben angegeben, abgeschieden wird, ist jetzt rein.

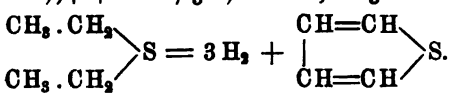
Victor Meyer und Sandmeyer[2]) beobachteten ferner die Bildung von Thiophen, wenn sie Aethylen- oder Acetylengas durch siedenden Schwefel leiteten:



Die in dieser Formel wiedergegebene Structurformel des Thiophens findet Bestätigung in der durch Volhard und Erdmann[3]) ausgeführten Synthese aus bernsteinsaurem Natron und Phosphortrisulfid:



Thiophen ist auch aus einer ganzen Reihe anderer Körper durch Einwirkung von Schwefelphosphor erhalten worden. Wichtig für die Erklärung der Bildung dieser Verbindung beim Leuchtgasproceß ist die Beobachtung von Victor Meyer und A. Calm[4]), daß es auch entsteht, wenn Leuchtgas über glühenden Pyrit, oder Aethylsulfid durch glühende Röhren geleitet wird:



Thiophen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 84° und schwachem, wenig charakteristischem Geruch. Sein specifisches Gewicht bei 18° ist 1,062. Mit dem Benzol besitzt es in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften die größte Aehnlichkeit, welche, wie Liebermann[5]) beobachtet hat, sogar soweit geht, daß es, wie dieses, mit Triphenylmethan und Dibrom-β-Naphtyloxyd lose Verbindungen, wie die Krystallbenzolverbindungen, eingeht, welche, längere Zeit an der Luft liegend, durch Tiophenverlust undurchsichtig und porzellanartig werden. Die Thiophenderivate leiten sich vom Thiophen genau in derselben Weise ab, wie die Benzolverbindungen vom Benzol, was auf den aromatischen Charakter der cyklischen Bindungsweise bei beiden zurückzuführen ist.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 497. — [2]) Ibid. 16, 2176. — [3]) Ibid. 18, 454. — [4]) Ibid. 18, 217. — [5]) Ibid. 1893, S. 853.

Das Thiophen mischt sich in jedem Verhältniß mit Benzol und Petrolbenzin; es ist unlöslich in Wasser, dagegen in concentrirter Schwefelsäure leicht mit tiefbrauner Farbe löslich. Beim längeren Stehen zersetzt sich diese Lösung unter Entwickelung von schwefliger Säure. Durch Alkalien wird es nicht verändert und läßt sich über Natrium unzersetzt destilliren. Von Salpetersäure wird es in heftiger Reaction oxydirt, doch gelingt es unter geeigneten Bedingungen leicht, die Nitroverbindungen, und aus diesen die entsprechenden Amidoderivate darzustellen.

Für das Thiophen charakteristische Farbenreactionen sind folgende: Mit Isatin und Schwefelsäure liefert es einen prachtvoll blauen Farbstoff, das Indophenin:

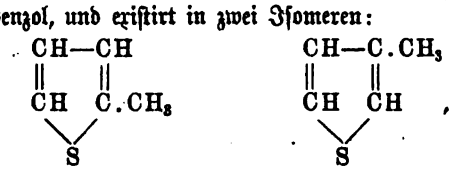
$$C_8H_5N.O_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NO.S + H_2O.$$

Mit Phenylglyoxylsäure giebt es einen violettrothen Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{12}H_8SO_2$. Phenanthrenchinon ruft einen Farbstoff hervor, der sich in Chloroform mit smaragdgrüner Farbe löst. Benzil und Alloxan erzeugen gleichfalls blaue Farbstoffe.

Eine empfindliche Reaction auf Thiophen ist nach Liebermann[1]) Nitrososchwefelsäure oder Amylnitrit mit Schwefelsäure, welche beide eine schön blaue Färbung erzeugen. Als passendes Reagens empfiehlt derselbe reine engl. Schwefelsäure, welche mit 8 Proc. Nitrit unter Schütteln versetzt und so lange an offener Luft stehen gelassen wird, bis sie 6 bis 7 Proc. Feuchtigkeit angezogen und ein großer Theil des Kaliumsulfats sich ausgeschieden hat. Um auf Thiophen zu prüfen, giebt man zwei bis drei Tropfen des Reagens in ein Proberöhrchen und schüttelt mit 1 ccm des fraglichen Benzols. Bei Abwesenheit von Thiophen färbt sich die an der Wandung des Glases sich ausbreitende Schwefelsäure lediglich braun; bei Anwesenheit von Thiophen geht die Farbe alsbald in Grün und beim Schütteln in ein prachtvolles Blau über. Die Reaction ist bei größerem Thiophengehalt momentan, bei 2 bis 3 Proc. tritt sie nach einigen Minuten ein und bei sehr geringen Mengen braucht sie 10 bis 15 Minuten bis zur vollen Entwickelung.

Methoden zur Entfernung und Bestimmung des Thiophens werden wir im speciellen Theile besprechen.

Methylthiophen (Thiotolen), C_5H_6S, wurde von Victor Meyer und G. Kreis[2]) im Handelstoluol entdeckt; es verhält sich zu Toluol wie Thiophen zu Benzol, und existirt in zwei Isomeren:



α-Thiotolen β-Thiotolen

welche zusammen im Theertoluol vorkommen. Mit Schwefelsäure kann Thiotolen aus Toluol nicht extrahirt werden, dagegen gelingt die Abscheidung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 3231. — [2]) Ibid. 16, 1624 u. 2970; 17, 787; K. E. Schulze, ibid. 17, 2852.

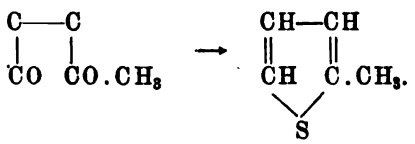
mit Jod und Quecksilberoxyd in der Kälte, wobei Jodthiotolen gewonnen wird, das mit Natrium und absolutem Alkohol reducirt wird.

α-Thiotolen siedet bei 112 bis 113° und liefert bei der Oxydation mit Permanganat die bei 126,5° schmelzende α-Thiophensäure. Versetzt man es mit einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig und fügt unter guter Kühlung Schwefelsäure zu, so tritt eine tief dunkelgrüne Färbung ein, welche nach dem Verdünnen mit Wasser unter Vermeidung stärkerer Erwärmung Aether prachtvoll rothviolett färbt.

α-Thiotolen erhält man synthetisch nach Fittig's Methode aus Jodthiophen, Jodmethyl und Natrium:

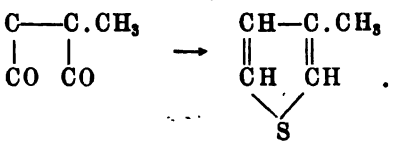
$$C_4H_3\,JS + CH_3\,J + 2\,Na = C_4H_3(CH_3)S + 2\,NaJ.$$

Beweisend für die Constitution derselben ist die Synthese von Kues und Paal[1]) aus Lävulinsäure und Phosphortrisulfid:



β-Thiotolen siedet ebenfalls bei 113°, giebt aber bei der Oxydation mit Permanganat die bei 136° schmelzende β-Thiophensäure. Es zeigt gleichfalls die Laubenheimer'sche Reaction, aber in anderer Nuance und mit dem Unterschiede, daß die Aetherlösung blau gefärbt wird.

Synthetisch wurde das β-Thiotolen von Volhard und Erdmann[2]) durch Destillation von brenzweinsaurem Natrium mit der doppelten Menge Phosphortrisulfid in einer Ausbeute von 50 Proc. erhalten. Diese Synthese ergiebt zugleich die Constitutionsformel des β-Thiotolens:



Die beiden Thiotolene zeigen ein ähnliches Verhalten wie das Thiophen. Das Theerthiotolen siedet constant bei 113° und besitzt ein specifisches Gewicht von 1,019 bei 18°.

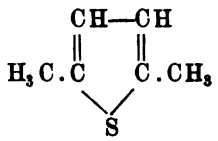
Dimethylthiophene (Thioxene), C_6H_8S.

Das Thioxen (d. h. ein Gemisch verschiedener Isomerer) wurde von K. E. Schulze[3]) aus Xylolreinigungssäure durch Destillation mit Wasserdampf abgeschieden und von Messinger[4]) in reiner Form dargestellt. Später zeigten Kitt[5]) und besonders Keiser[6]), daß das Theerthioxen kein einheit-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 555. — [2]) loc. cit. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2852. — [4]) Ibid. 18, 563 u. 1636. — [5]) Ibid. 28, 1807. — [6]) Ibid. 29, 2560.

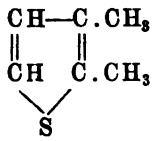
licher Körper ist, sondern aus mehreren Isomeren besteht. Es sind vier Isomere möglich, die sämmtlich auf synthetischem Wege erhalten worden sind:

I.



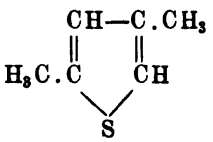
α-α-Thiozen

II.



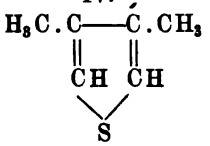
α-β-Thiozen

III.



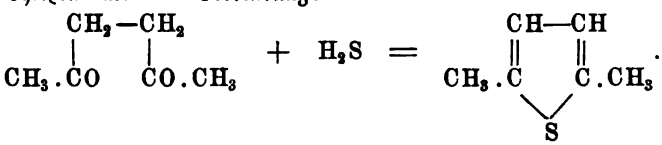
α-β¹-Thiozen

IV.



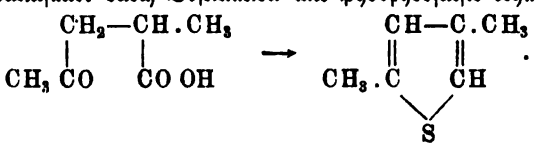
β-β-Thiozen.

α-α-Thiozen erhielt Ruffi[1]) aus Jodthiotolen mit Methyljodid nach Fittig's Methode. Die von Paal[2]) angegebene Synthese aus Acetonylaceton durch Einwirkung von Schwefelphosphor ist beweisend für die Constitution dieses Thiozens als α-α-Verbindung:



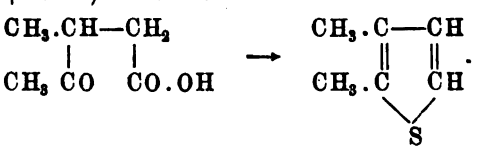
Leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte 135 bis 136°. Bei der Laubenheimer'schen Reaction zeigt es einen stark rothvioletten Ton.

α-β¹-Thiozen (Metathiozen) ist von Zelinski[3]) synthetisch aus α-Methyllävulinsäure durch Destillation mit Phosphorsulfid erhalten worden:



Es riecht petroleumartig und siedet bei 137 bis 138°. Es zeigt dunkelviolette Färbung bei der Laubenheimer'schen Reaction.

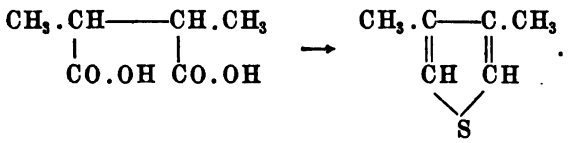
α-β-Thiozen (Orthothiozen) ist von Paal und Püschel[4]) aus β-Methyllävulinsäure erhalten worden:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1746. — [2]) Ibid. 18, 2252. — [3]) Ibid. 20, 2018. — [4]) Ibid. 20, 2559; Grünewald, ibid. 20, 2585.

Sein Siedepunkt liegt bei 136 bis 137° und sein Geruch ist ähnlich dem des vorigen. Es giebt die Laubenheimer'sche Reaction mit rothvioletter Färbung.

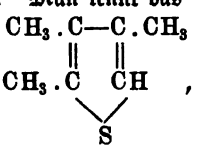
β-β-Thioxen erhielt Zelinski[1]) durch Destillation des Natronsalzes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure mit Schwefelphosphor:



Stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 136 bis 137°, von thiophenartigem Geruche und auch die gleichen Reactionen wie Thiophen und seine Homologen zeigend.

Tri- und Tetramethylthiophen

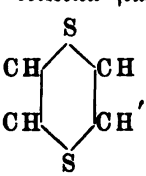
sind als Begleiter des Steinkohlentheers bislang nicht beobachtet worden, finden sich aber zweifellos ebenfalls darin vor. Man kennt das

α-β-β-Trimethylthiophen[2]),  , ein stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkte 160 bis 163°, sowie das aus diesem nach der Fittig'schen Reaction hergestellte

Tetramethylthiophen[3]), $C_4S(CH_3)_4$, welches bei 182 bis 184° siedet.

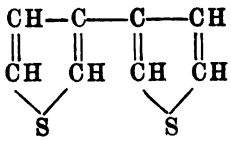
Eine Reihe von substituirten Thiophenen mit längerer Seitenkette, auch solche mit aromatischen Radicalen, hat man auf synthetischem Wege erhalten, aber gleichfalls noch nicht im Steinkohlentheer vorgefunden, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß derartige Abkömmlinge auch in den höheren Fractionen angetroffen werden.

Das Thiophen hat sich, ähnlich wie das Benzol, als die Mutterfubstanz einer großen Körperclasse erwiesen, deren Angehörige auch in reicher Anzahl im Steinkohlentheer vertreten sein dürften. Wir nennen von diesen nur das

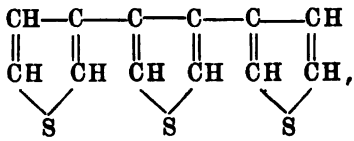
Biophen,  , welches L. E. Lévy[4]) durch die Reaction von Volhard und Erdmann aus Thioglycolsäure, COOH—S—CH_2—COOH, als widerlich riechendes Oel vom Siedepunkte 165 bis 170° erhalten hat.

---

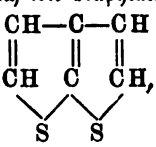
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 1835. — [2]) Zelinski, ibid. 20, 2025. — [3]) Zelinski, ibid. 21, 1837. — [4]) Journ. Chem. Soc. 62, 216; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref., S. 9.

Dithiënyl,  , welches im Diphenyl aus Theerbenzol gefunden wurde und ähnlich, wie Diphenyl aus Benzol, aus Thiophen entsteht, wenn die Dämpfe desselben ein glühendes Rohr passiren [1]).

Es sind drei Isomere denkbar, von denen zwei, das α'-α- und β'-β-Dithiënyl, bereits bekannt sind. Ersteres schmilzt bei 33° [2]), letzterer bei 132° [3]).

Trithyenyl,  , von Renard [4]) aus Benzol- und Schwefeldampf erhalten, wenn dieselben ein glühendes Rohr passiren; schmilzt bei 147° und siedet bei 357°.

Thionaphten, $C_6H_4 < {}^{CH}_{S} > CH$, von Gattermann und Lockhard [5]) synthetisch erhalten; naphtalinähnliche Blättchen, vom Schmelzpunkte 30 bis 31° und dem Siedepunkte 220 bis 221° (Naphtalin = 218°) und ganz ähnlichem Geruch wie Naphtalin. Es ist analog dem Cumaron.

Thiophten,  , das eigentliche Naphtalin der Thiophenreihe, von Biedermann und Jacobson [6]) erhalten; flüssig, nicht erstarrend, siedet bei 224 bis 226°.

Wahrscheinlich wird man diesen Producten auch noch im Steinkohlentheer begegnen.

Mercaptane

oder ähnliche schweflige Körper von üblem Geruche finden sich jedenfalls im Theer vor. Auch das Alliol, von dem Mansfield aus 50 Liter Theer 30 bis 40 g erhalten haben wollte (Siedepunkt 70 bis 80°), ist vielleicht ein Gemenge solcher Körper, obwohl man auch an Schwefelkohlenstoff und andere Körper denken könnte. Bohl [7]) hat unter 80° siedende schwefelhaltige Körper im Rohbenzol aufgefunden:

Methylmercaptan, $CH_3.SH$,	siedet bei	20°,			
Schwefelmethyl, $(CH_3)_2S$,	„ „	41°,	specif. Gew.	0,845,	
Aethylmercaptan, $C_2H_5.SH$,	„ „	36°,	„ „	0,831,	
Schwefeläthyl, $(C_2H_5)_2S$,	„ „	91°,	„ „	0,825,	ꝛc.

[1]) Schmidt und Schultz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 789. — [2]) Eberhard, ibid. 27, 2919. — [3]) Ibid. 27, 1741. — [4]) Compt. rend. 112, 49; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref., S. 302. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2808. — [6]) Ibid. 19, 2444. — [7]) Dingler's Journ. 168, 49.

Freier Schwefel

ist von Kehlstadt[1]) in den Destillaten vom Steinkohlentheer aufgefunden worden. Derselbe ist wohl aus SO_2 und H_2S unter Mitwirkung des Wassers entstanden.

Stickstoffhaltige Körper.

A. Basische.

Ammoniak, NH_3,

ist schon S. 209 erwähnt als Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium. Es kommt namentlich auch als kohlensaures Ammoniak vor und bildet den wesentlichsten Bestandtheil des Gaswassers. Farbloses Gas von dem bekannten stechenden Geruch, specif. Gew. 0,5888 (1 Liter bei 0° und 760 mm Druck wiegt 0,7635); verdichtet sich bei — 40° zu einer Flüssigkeit, welche bei — 70° erstarrt. Seine leichte Löslichkeit in Wasser, die stark basischen Eigenschaften dieser Lösung ꝛc. sind allgemein bekannt. Genaueres im II. Bande.

Substituirte Ammoniake

der Fettreihe kommen wahrscheinlich im Ammoniakwasser und daher auch im Theer stets vor. Es seien hier nur die Siedepunkte ꝛc. der unteren Glieder angegeben.

Methylamin, $NH_2(CH_3)$. Gas. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 12° 1040 Vol. davon; brennbar; Geruch fischartig und ammoniakalisch.

Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$, siedet bei 8 bis 9°; leicht löslich in Wasser. Geruch stark ammoniakalisch.

Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, siedet bei 9,3°; leicht löslich in Wasser. Geruch nach Ammoniak und Heringslake, in welcher es reichlich vorkommt.

Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$, siedet bei 18,7°; leicht löslich.

Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$. Siedepunkt 57,5°, leicht löslich.

Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$. Siedepunkt 91°, schwer löslich in Wasser.

Die höheren Glieder und äußerst zahlreich gemischten Amine können hier nicht berührt werden. Vergl. über das Vorkommen substituirter Ammoniake im Steinkohlentheer auch Köhler, Dingl. polyt. Journ. 1889, Heft 2.

Cespitin, $C_5H_{13}N$,

ist eine Base von unbekannter Constitution, isomer dem Amylamin (welches gleichen Siedepunkt hat). Gefunden von Church und Owen. Siedepunkt 95°. Farbloses Oel von starkem, aber weniger unangenehmem Geruche als Amylamin; leicht löslich in Wasser, aber nicht in concentrirter Natronlauge. Leichter als Wasser. Church und Owen vermuthen darin ein dreiwerthiges Radical $(C_5H_{12})'''$. Fritzsche glaubt es im Steinkohlentheer aufgefunden zu haben;

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1345.

aber Goldschmidt und Constam halten Fritzsche's Cespitin für ihr Pyridinhydrat (s. unten). Hiermit stimmen auch die in Lunge's Laboratorium gemachten Beobachtungen überein.

Anilin, $C_6H_5 . NH_2$.

Syn. Phenylamin, Amidobenzol ꝛc. Entdeckt 1826 von Unverdorben, im Steinkohlentheer 1834 von Runge (von ihm als Kyanol bezeichnet). Wasserhelle, aber sehr leicht gelb, dann roth oder braun werdende Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Erstarrt bei — 8° (nach Anderen noch nicht bei — 20°) und siedet bei 182°; der Dampf ist brennbar. Specif. Gew. bei 15° 1,0270. Es besitzt giftige Eigenschaften, namentlich für kleinere Thiere. Wasser löst etwa 3 Proc. (in der Hitze 6 Proc.) davon, und es nimmt selbst etwas Wasser auf. In Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen ꝛc. ist es leicht löslich. Es löst Schwefel, Phosphor, Campher, Colophonium reichlich auf. Die wässerige Lösung besitzt nur schwach alkalische Eigenschaften und bläut nicht einmal Lackmuspapier, aber in der Hitze treibt es Ammoniak aus dessen Salzen aus, während es in der Kälte von Ammoniak aus seinen eigenen Salzen ausgeschieden wird. Sehr charakteristisch sind seine Reactionen mit Chlorkalk (violett) und mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (blau). Seine wässerigen Lösungen scheiden aus den Salzen des Eisens (Oxyduls und Oxyds), Zinks und Aluminiums die Base ab. Mit den Mineralsäuren bildet es in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze, welche gut krystallisiren. Im ganz reinen Zustande sind diese weiß, röthen sich aber leicht an der Luft und nehmen einen schwachen Geruch an.

So wichtig das Anilin ist, wenn es aus dem Steinkohlentheerbenzol durch Nitrobenzol hindurch synthetisch gewonnen wird, um die Basis einer enormen Farbstoffindustrie abzugeben, so wenig bedeutend ist sein directes Vorkommen im Theer. Hier stellt es nur eine Verunreinigung der Kohlenwasserstoffe vor, welche durch Waschen mit Säure entfernt werden muß; auch ist wohl kaum daran zu denken, die unbedeutende Menge, welche davon im Theer vorkommt, mit Gewinn zu extrahiren. Der von früheren Beobachtern aus Steinkohlentheer gewonnene basische Körper, welcher die Reactionen des Anilins ergab, enthielt vermuthlich nur sehr wenige Procente wirkliches Anilin.

Nach Watson Smith[1]) kommt Anilin in allen Destillaten des Steinkohlentheers vor, am meisten jedoch (wie man von vornherein, nach seinem Siedepunkte, annehmen wird) in dem „Leichtöle" von 0,900 bis 1,000 specif. Gewicht.

Die Homologen des Anilins (Toluidine ꝛc.) sind bisher nicht als directe Bestandtheile des Steinkohlentheers nachgewiesen worden, kommen aber wohl jedenfalls auch darin vor.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1874, p. 853.

Pyridinreihe.

Umfaßt eine Anzahl basischer Körper von der Formel $C_n H_{2n-5} N$, vom Pyridin bis zum Viridin. Sie sind charakterisirt durch den „Pyridinkern", welcher dem Benzolkern völlig analog ist, aber an Stelle einer dreiwerthigen CH-Gruppe ein Stickstoffatom enthält. Sie kommen hauptsächlich in dem Theile des rohen Steinkohlentheeröles vor, welcher ein specifisches Gewicht von 0,890 bis 0,900 besitzt. Diese und die Chinolinreihe sind sehr wichtig geworden, seitdem es erwiesen worden ist, daß die natürlichen Alkaloide Pyridinderivate sind und seitdem einige für die Medicin hoch bedeutende Verbindungen, z. B. Thallin, auf synthetischem Wege aus Körpern dieser Reihen dargestellt worden sind.

Hofmann[1]) hat als Gruppenreaction für die Pyridinkörper den charakteristischen starken Geruch, welchen sie beim Erwärmen mit Jodmethyl und Aetzkali geben, hervorgehoben. Durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Glycerin erhielt Stöhr[2]) Pyridin neben einer ganzen Reihe der anderen, im Folgenden beschriebenen Basen.

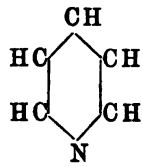
Pyridin, $C_5 H_5 N$.

Entdeckt von Anderson im Knochentheer, von Greville Williams im Steinkohlentheer. Häußermann (Privatmittheilung) fand bis 0,1 Proc. davon in käuflichem 50 proc. Benzol und bis 0,25 Proc. in dem aus diesem dargestellten Toluol. Wie Ahrens und Dennstedt[3]) gezeigt haben, ist das Pyridin auch ein Begleiter des Leuchtgases und nach Rosenthal[4]) findet es sich auch im Braunkohlentheer (6000 kg leichtes Rohöl gaben 10 kg Rohbasen, aus welchen 200 g Pyridin gewonnen werden konnten). Pyridin fanden ferner E. Looft[5]) in den über 100° siedenden Antheilen des Holztheeröls neben Isoamylalkohol, und L. Haitinger[6]), sowie Asbóth[7]) in manchen Sorten technischen Amylalkohols, in welchem es sich wahrscheinlich durch Anbrennen und Verkoken der Maische während der Destillation gebildet hat. A. Monari und L. Scoccianti[8]) wiesen es unter den Röstproducten des Kaffees nach; 12 kg Moccakaffee lieferten beim Erhitzen auf 260° 40 ccm Pyridin.

An einer Synthese des Pyridins mit nennenswerther Ausbeute fehlt es bisher. Von Wichtigkeit für die Erkenntniß des Zusammenhanges zwischen Pyrrol und Pyridin ist die Ueberführung des ersteren in letzteres durch Erhitzen mit Kaliumalkoholat und Methylenjodid, welche Dennstedt und Zimmermann[9]) gelungen ist.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1497. — [2]) Journ. f. pr. Chem. 43, 153. — [3]) Jahrb. d. Hamb. wissensch. Anst. IX; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, S. 601. — [4]) Chem.-Ztg. 1890, S. 870. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, Ref., S. 710. — [6]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien 1882, Heft Juli. — [7]) Chem.-Ztg. 1889, S. 871. — [8]) Gazz. chim. 25, [1], 115; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, Ref., S. 329. — [9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 3317.

Das Pyridin hat die Constitution 

und besitzt als Mutter-substanz einer großen Reihe wichtiger Körper ein hervorragendes Interesse. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruche. Siedepunkt 116,7° (Anderson) oder 115° (Thenius); specif. Gew. bei 0° 0,9858. Mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen, wird von Kali oder Natron wieder ausgeschieden. Bläut rothen Lackmus, giebt weiße Dämpfe mit Salzsäure, fällt in der Kälte Zink-, Eisen-, Thonerde-, Mangansalze. Widersteht der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Chromsäure. Es bildet mit den Säuren beständige und in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze, welche sich bei 100° abdampfen lassen und an der Luft kaum braun werden. Goldschmidt und Constam[1]) fanden in dem aus Steinkohlentheer abgeschiedenen Basengemenge eine Molecularverbindung von Pyridin und Wasser, $C_5H_5N, 3H_2O$, vom specif. Gew. 1,0219, Siedepunkt 92 bis 93°, dem Pyridin ähnlich riechend, welche vielleicht das sogenannte Cespitin ist (s. o.).

Picolin, $C_6H_7N = C_5H_4.CH_3.N$.

Syn. Odorin; isomer mit Anilin. Entdeckt von Unverdorben im Knochenöl, von Anderson im Steinkohlentheer. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruche. Siedepunkt 135°; specif. Gew. bei 0° 0,9613 (Anderson), bei 22° 0,933 (Thenius). Löslichkeit, basische Eigenschaften und Salze denen des Pyridins ganz ähnlich. Das Steinkohlentheer-Picolin ist theilweise α-Picolin, d. i. Orthomethylpyridin (Goldschmidt und Constam), theilweise γ-Picolin (K. E. Schulze, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 413).

J. Mohler[2]) konnte außer den genannten auch das β-Picolin darin nachweisen, womit alle drei möglichen isomeren Monomethylpyridine als im Theer vorkommend erkannt sind. α-Picolin fanden Einhorn und Gilbody[3]) auch im Theer des bituminösen Schiefers von Messel.

Lutidine, C_7H_9N.

Das erste Lutidin wurde 1851 von Anderson[4]) aus Thieröl isolirt. Später wurden Basen der gleichen Zusammensetzung noch von Williams[5]), Owen und Church[6]) und Thenius[7]) unter den Destillationsproducten von bituminösem Schiefer, Torf und Steinkohle gefunden und mit ersterem für identisch gehalten. Erst aus den Arbeiten von Ladenburg und Roth, Lunge

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2976. — [2]) Ibid. 21, 10. — [3]) Ibid. 1893, S. 1414. — [4]) Transact. of the Royal Soc. of Edinb. 20, 247. — [5]) Chem. Soc. Qu. [3], 7, 97. — [6]) Phil. Mag. [4], 20, 110. — [7]) Inaug.-Diss. Göttingen 1861.

und Rosenberg, K. E. Schulze, ergab sich, daß diese Basen keineswegs einheitliche Körper, sondern das Gemenge einer Reihe von Isomeren sind. Man unterscheidet zwei Reihen isomerer Lutidine: Dimethylpyridine mit sechs und Aethylpyridine mit drei Isomeren.

Dimethylpyridine. Von den theoretisch möglichen sechs Isomeren sind nur fünf bekannt.

α-α'-Lutidin,  , synthetisch erhalten, von Lunge und Rosenberg[1]) und K. E. Schulze[2]) aus Steinkohlentheerbasen isolirt. Pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 142°. Von Einhorn und Gilbody[3]) auch im Theer der bituminösen Schiefer von Messel gefunden.

α-γ-Lutidin, synthetisch erhalten, findet sich nach Lunge und Rosenberg, K. E. Schulze, sowie F. B. Ahrens[3]) neben dem vorigen im Steinkohlentheerlutidin. Farblose, nach frisch geschnittenen Gurken riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 156 bis 157°.

α-β'-Lutidin. Noch nicht synthetisch dargestellt, doch von Lunge und Rosenberg durch sein Oxydationsproduct (der Cinchomeronsäure) sicher in der zwischen 150 bis 170° siedenden Fraction der Steinkohlentheerbasen nachgewiesen.

β-γ-Lutidin. Noch nicht synthetisch dargestellt, von F. B. Ahrens[4]) aus Theerpyridinbasen als farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkt 163,5 bis 164,5° (corr.) erhalten. Schwer löslich in Wasser, beim Erwärmen sich wieder ausscheidend. Liefert bei der Oxydation Cinchomeronsäure.

β-β'-Lutidin. Synthetisch erhalten als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 169 bis 170° und mildem, angenehmem Geruche. Liefert bei der Oxydation Dinicotinsäure.

Aethylpyridine. Sämmtliche drei Isomere sind bekannt und auf synthetischem Wege dargestellt.

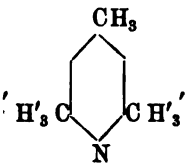
Das einzige von Thenius und von Oechsner de Coninck (Bull. Soc. Chim. 43, 252) im Steinkohlentheer gefundene Aethylpyridin ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 153,5 bis 154,5° und vom specif. Gew. 0,9443 bei 0°. Es liefert bei der Oxydation Isonicotinsäure und wäre daher das γ-Aethylpyridin. Lunge und Rosenberg bezweifeln die Zuverlässigkeit dieser Angaben. Der Siedepunkt des synthetischen γ-Aethylpyridins liegt bei 164 bis 166°.

---

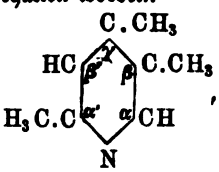
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 409. — [2]) Ibid. 1893, S. 1414. — [3]) Ibid. 1895, S. 795. — [4]) Ibid. 1896, S. 2999.

Collidine, $C_8H_{11}N$.

Die Theorie läßt 22 Isomere zu, nämlich 3 Propyl-, 3 Isopropyl-, 6 Trimethyl- und 10 Methyläthylpyridine. Wir führen nur die bis jetzt im Steinkohlentheer gefundenen hier auf.

Symmetrisches Trimethylpyridin, 

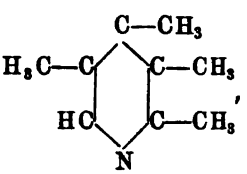
, von Mohler[1]) bereits 1888 im Steinkohlentheerbasengemisch entdeckt und später auch von Ahrens[2]) daraus abgeschieden. Farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit vom Siedepunkt 171 bis 172° (corr.). In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Ist auch synthetisch erhalten worden.

α'-β-γ-Trimethylpyridin, 

, fand F. B. Ahrens[3]) im Steinkohlentheerbasengemisch als wenig in Wasser lösliches Oel von würzigem Geruche. Es ist leichter als Wasser und siedet zwischen 165 bis 168°. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert es Berberonsäure (α'-γ-β-Pyridintricarbonsäure), woraus sich seine Constitution ergiebt.

Parvoline, $C_9H_{13}N$.

Der Theorie nach sind 54 Isomere möglich, von denen aber nur 6 bekannt sind. Auf Grund der Untersuchung von Dürkopf und Göttsch[4]) scheinen im Steinkohlentheer nur Tetramethylpyridine vorzukommen. Thenius wollte im Steinkohlentheer ein Parvolin (Siedepunkt 188°) entdeckt haben, welches aber von Ahrens[5]) nicht gefunden werden konnte. Dagegen gelang ihm die Abscheidung des

Benachbarten Tetramethylpyridins, 

, als wasserhelle, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkt 232 bis 234°. Die Base liefert bei der Oxydation mit Permanganat α-β-γ-β'-Pyridintetracarbonsäure.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888, S. 1006. — [2]) Ibid. 1895, S. 795. — [3]) Ibid. 1896, S. 2999. — [4]) Ibid. 1890, S. 1110. — [5]) Ibid. 1895, S. 795.

Coridin, $C_{10}H_{15}N$.

Entdeckt von Thenius. Farblose Flüssigkeit von schwach lederartigem Geruche; siedet bei 211°, wird bei — 17° noch nicht fest; specif. Gew. (bei 22°) 0,974. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether ꝛc. Giebt krystallinische Salze.

Ahrens gelang es nicht, diese Base im Steinkohlentheer aufzufinden; die von Thenius abgeschiedene Flüssigkeit war daher wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener anderer Basen. Dagegen hat Zalozieckі[1]) aus der bei der Verarbeitung des Erdöles von Boryslaw erhaltenen Abfallsäure eine Base von der Zusammensetzung des Coridins (oder dessen Tetra- oder Hexahydrür) abgeschieden, deren Vorkommen für die Theorie der Erdölbildung beachtenswerth ist.

Rubidin, $C_{11}H_{17}N$.

Entdeckt von Thenius. Farbloses Oel von schwachem Geruche, Siedepunkt 230°, wird bei — 17° dick; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether ꝛc. Specif. Gew. bei 22° 1,017. Es fällt noch einige Oxyde aus ihren Salzen. Seine Salze sind schwer krystallisirbar und färben sich an der Luft röthlich; Chlorkalk färbt es rosa; es färbt mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz roth.

Viridin, $C_{12}H_{19}N$.

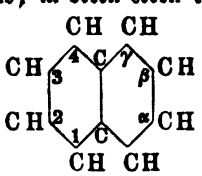
Entdeckt von Thenius. Gelbliches Oel von süßlich aromatischem Geruche; Siedepunkt 251°, bei — 17° noch nicht fest. Färbt sich nicht an der Luft; in Wasser sehr wenig löslich. Specif. Gew. bei 22° 1,024.

Auch die beiden zuletzt genannten Basen konnten von Ahrens bei seinen eingehenden Untersuchungen des Theerbasengemisches nicht wieder aufgefunden werden; ihre Existenz wird man daher bis auf Weiteres bezweifeln müssen.

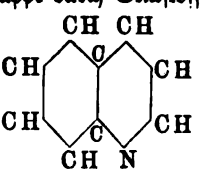
Chinolinreihe.

Diese enthält einen an einen Benzolkern angelagerten Pyridinkern. Sie ist zuerst von Greville Williams[2]) genauer studirt worden, weit mehr aber noch in neuerer Zeit, seitdem einige ihrer Glieder synthetisch dargestellt worden sind.

Ueber die Constitution des Chinolins und seiner Abkömmlinge hat zuerst Körner[3]) die Ansicht ausgesprochen, daß dieselben als Naphtalinderivate zu betrachten sind, in deren Kern eine CH-Gruppe durch Stickstoff vertreten ist:



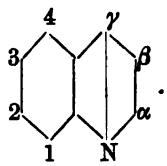
Naphtalin



Chinolin.

[1]) Monatsh. f. Chem. 1892, S. 498; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1892, III, S. 732. — [2]) Journ. Chem. Soc. [2] 1, 375. — [3]) Gazz. chim. 11, 548.

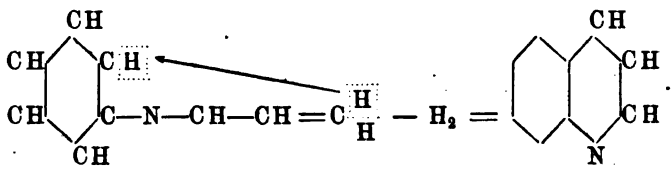
Für diese Hypothese sprechen die Synthesen aus Allylanilin und Hydrocarbostyril, sowie die Thatsache, daß Chinolin bei der Oxydation unter gewissen Bedingungen unter Sprengung des Benzolkernes eine Pyridincarbonsäure liefert, welche der Phtalsäure entspricht. Neuerdings neigt man auch der Ansicht zu, daß der Stickstoff im Chinolinkern mit zweien seiner Valenzen an die benachbarten, und mit der dritten an das gegenüberliegende Kohlenstoffatom gebunden ist:



Von Wichtigkeit sind folgende Synthesen der Chinoline und ihrer Derivate:

1. Synthese von Skraup[1]) aus Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure:

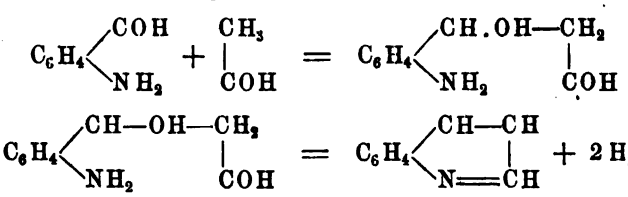
$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Glycerin}}{OCH{-}CH{-}CH_2} = H_2O + \underset{\text{Acroleïnanilin.}}{C_6H_5N{-}CH{-}CH{-}CH_2}$$



2. Synthese von Döbner und Miller[2]) aus Anilin und Paraldehyd mit Salzsäure:

$$C_6H_5.NH_2 + 2\,C_2H_4O = \underset{\text{Chinaldin.}}{C_9H_6(CH_3)N} + 2\,H_2O + H_2$$

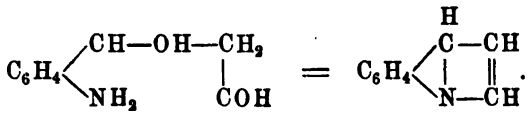
3. Synthesen von Friedlaender[3]) a) aus Amidobenzaldehyd mit Acetaldehyd und Natronlauge:



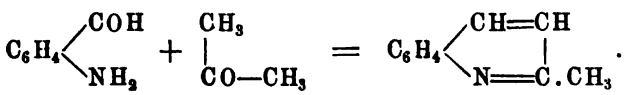
Die Wasserabspaltung könnte auch im Sinne der neueren Ansicht über die Constitution des Chinolins folgendermaßen erfolgen:

---

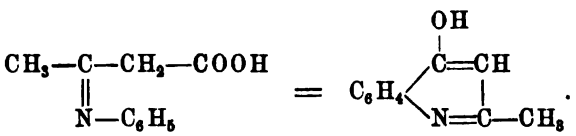
[1]) Monatsh. f. Chem. I, S. 317; II, S. 141. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2812; 15, 3075; 16, 2464. — [3]) Ibid. 15, 2573; 16, 1834.



b) aus Amidobenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge:



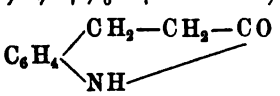
4. Synthese von Knorr[1]) aus Anilin und Acetessigäther unter Wasserabspaltung:



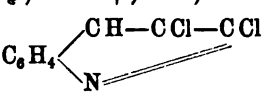
Chinolin oder Leukolin, C_9H_7N.

Entdeckt von Runge 1834. Lange Zeit glaubte man, daß das im Steinkohlentheer gefundene „Leukolin" mit dem aus Cinchonin erhaltenen „Chinolin" nur isomer sei, bis Hoogewerf und van Dorp[2]) ihre Identität bewiesen. Es siedet bei 239 bis 240° und hat ein specifisches Gewicht von 1,081, durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Charakteristisch für das Chinolin ist sein Verhalten gegen Kaliumquecksilberjodid, mit dem es einen gelblichweißen Niederschlag erzeugt, der sich auf Zusatz von Salzsäure in bernsteingelbe Nadeln verwandelt. Die Reaction tritt auch bei einer Verdünnung von 1:3500 ein.

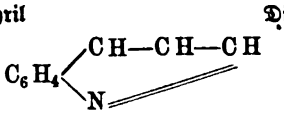
Synthetisch zuerst von Baeyer[3]) aus Hydrocarbostyril erhalten:



Hydrocarbostyril



Dichlorchinolin



Chinolin.

Neuerdings isolirte es auch Döbner[4]) aus der zwischen 235 bis 245° siedenden Fraction des Basengemisches aus Braunkohlentheer, wodurch ein neuer Beweis für die Analogie der Bestandtheile des Braunkohlentheers mit denen des Steinkohlentheers erbracht ist.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Ibid. 16, 2595. — [2]) Ibid. 1883, S. 425. — [3]) Ibid. 12, 1320. — [4]) Ibid. 1895, S. 106.

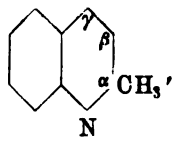
Isochinolin, C_9H_7N,

wurde von Hoogewerf und van Dorp zugleich mit dem vorigen aufgefunden; siedet bei 236 bis 237°; schmilzt bei 18 bis 23°.

Eine Reihe von Alkaloiden, wie Papaverin, Hydrastin, Narcotin und Morphin sind als alkylirte Derivate des Isochinolins, bezw. seines Tetrahydrürs erkannt worden.

Methylchinoline (Chinaldine), $C_{10}H_9N$.

Die Theorie läßt neun Isomere zu, die zum größten Theil synthetisch erhalten worden sind. Von den im Benzolkern substituirten scheinen bis jetzt unter den Producten pyrogener Zersetzung noch keine gefunden worden zu sein.

α-Methylchinolin (Chinaldin), 

, wurde synthetisch erhalten von Döbner und v. Miller[1]) und später auch als ständiger Begleiter des Theerchinolins durch E. Jacobsen und Reimer[2]) entdeckt, von welchem es 20 bis 25 Proc. ausmacht. Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Chinolingeruch und dem Siedepunkt 238 bis 239°.

γ-Methylchinolin (Lepidin), von Williams durch Destillation von Cinchonin erhalten. Wasserhelle Flüssigkeit von chinolinartigem Geruche. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; siedet bei 256 bis 258°. Wahrscheinlich identisch damit ist das von Williams[3]) im Steinkohlentheer aufgefundene

Iridolin, $C_{10}H_9N$,

das bei 252 bis 257° siedet und bei 15° ein specif. Gew. von 1,072 besitzt.

Dimethylchinolin, $(CH_3)_2C_9H_5N$.

Es sind eine große Anzahl Isomerer möglich, von denen erst einige wenige bekannt sind. Williams fand im Steinkohlentheer ein Cryptidin vom Siedepunkt 275°, das wahrscheinlich mit dem 2-, 3- oder 3-, 4-Dimethylchinolin von Berend identisch ist. Gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 273 bis 274°.

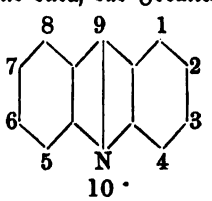
Acridin, $C_{13}H_9N$.

Ein im Rohanthracen vorkommender basischer Körper, entdeckt von Gräbe und Caro[4]). Man erhält ihn durch Ausziehen des rohen Anthracens

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2812. — [2]) Ibid. 1883, S. 1082. — [3]) Jahresber. 1855, S. 550. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 2, 183; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 15.

mit verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit chromsaurem Kali, Reinigen des chromsauren Salzes durch Umkrystallisiren, Fällen der Base mit Ammoniak und schließliches Umkrystallisiren derselben aus heißem Wasser. Auch kann man das salzsaure Salz umkrystallisiren und durch Ammoniak zersetzen. Das Acridin krystallisirt in orthorhombischen Prismen farblos, wenn sie sehr klein sind, braungelb in derberen Massen. Es schmilzt bei 107°, destillirt bei 360° unverändert, kann bei 100° schon sublimirt werden und wird von Wasserdämpfen mitgenommen. Es ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Es hat eine sehr schwache alkalische Reaction, bringt aber (auch in verdünnten Lösungen seiner Salze) auf der Haut heftiges Brennen hervor; sein Staub erregt schon in geringster Menge heftiges Niesen. Schwefelsäure greift es erst bei 200° an, Salzsäure und Aetzkali noch nicht bei 280°, Zinkstaub, Natronkalk, viele Oxydationsmittel gar nicht. Salpetersäure nitrirt es. Es bildet mit Säuren Salze, sämmtlich von gelber Farbe, welche leicht löslich und krystallisirbar, aber ziemlich unbeständig sind. Ihre verdünnten Lösungen fluoresciren stark mit blauer Farbe, die concentrirteren grün, sehr concentrirte gar nicht.

Das Acridin ist von Bernthsen[1]) durch Erhitzen eines Gemisches von Diphenylamin und Ameisensäure mit Chlorzink, und unabhängig von ihm von Fischer[2]) aus Diphenylamin, Chloroform und Chlorzink synthetisch erhalten und seine Constitution festgestellt worden. Durch Riedel[3]) wurde seine Zugehörigkeit zur Chinolinreihe sicher erwiesen. Gräbe endlich erhielt das Acridin durch pyrogene Zersetzung der Dämpfe von Orthotolylanilin. Danach muß die Structur des Acridins durch das Formelbild:



ausgedrückt werden.

Methylacridine.

Man kennt verschiedene Methylacridine, die aber bis jetzt nur synthetisch erhalten worden sind. Ein von Bernthsen und Bender[4]) erhaltenes schmilzt bei 114°, Graebe[5]) erhielt die folgenden:

2-Methylacridin, Schmelzpunkt 134°;
4-Methylacridin, Schmelzpunkt 88°;
2-4-Dimethylacridin, Schmelzpunkt 71°.

Diese sowohl wie auch das Acridin bilden durch Reduction leicht Hydrüre, deren Anwesenheit im Steinkohlentheer von Kraemer und Spilker[6]) festgestellt ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1808. — [2]) Ibid. 16, 1820; 17, 101. — [3]) Ibid. 16, 1609. — [4]) Ibid. 16, 1808. — [5]) Ibid. 1894, Ref., S. 641. — [6]) Ibid. 1896, S. 561.

Aus der Reinigungssäure von schottischem Schiefertheeröl schieden Robinson und Goodwin[1]) endlich noch folgende Basen ab:

Tetracolin,	$C_{12}H_{13}N$,	Siedepunkt	290	bis	295°
Pentacolin,	$C_{13}H_{15}N$,	„	305	„	310°
Hexacolin,	$C_{14}H_{17}N$,	„	325	„	330°
Heptacolin,	$C_{15}H_{19}N$,	„	345	„	350°
Octacolin,	$C_{16}H_{21}N$,	„	360	„	365°

Weiteren Untersuchungen muß es vorbehalten bleiben, festzustellen, ob hier einheitliche Körper vorliegen, oder ob man es, was wahrscheinlich ist, lediglich mit Gemischen verschiedener basischer Körper zu thun hat.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Basen aus dem Steinkohlentheer.

Man schüttelt eine größere Menge Steinkohlentheeröl mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, wenn nöthig, wiederholt. Nach längerer Ruhe zieht man die klare Flüssigkeit ab und kocht sie in einem offenen Gefäße, oder in einem Dampfstrome, bis die mechanisch darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe verjagt sind (Pyrrol würde hierbei fortgehen, muß aber schon vorher durch die saure Behandlung zersetzt worden sein, welche Bemerkung wir Häußermann verdanken). Dann colirt man durch Leinwand, setzt Natronlauge im Ueberschuß zu und destillirt. Der Wasserdampf reißt die Basen mit über; wenn das Destillat nicht reich genug ist, sättigt man es mit festem Aetzkali unter Vermeidung zu großer Temperaturerhöhung und decantirt das sich oben ansammelnde ölige Basengemisch. Wenn dieses Anilin enthält, so setzt man vorsichtig rauchende Salpetersäure zu und erhitzt allmälig bis zum Kochen, wodurch das Anilin zerstört wird. Die anderen Basen widerstehen der Säure; man fällt mit Wasser aus, filtrirt und sättigt das Filtrat von Neuem mit Aetzkali. Das decantirte Oel enthält noch immer viel Wasser, welches man durch festes Aetznatron wegnimmt; dies muß unbedingt vollständig geschehen, weil sonst die Siedepunkte der flüchtigen Basen ganz verändert werden, und muß daher die Behandlung mit Aetznatron mehrmals wiederholt werden. Jetzt fängt man an, methodisch zu fractioniren, was zuweilen bis 20 Rectificationen erheischt, ehe die Siedepunkte constant werden.

Greville Williams zerstört das Anilin und seine Homologen durch Erhitzen mit salpetrigsaurem Kali und Salzsäure, und verfährt sonst wie oben.

Folgende Bemerkungen über die Isolirung der im Theer enthaltenen Basen verdanken wir einer Privatmittheilung von C. Häußermann. Da man nur selten die Mischung von Pyridinbasen in hinreichender Menge zur Disposition hat, um sie durch eine Reihe von fractionirten Destillationen isoliren zu können, so empfiehlt es sich, zur Darstellung von constant siedenden Producten, wenigstens für die niedrigeren Glieder der Reihe, die durch fractionirte Destillation im großen Maßstabe fabricirten Kohlenwasserstoffe der Benzol-

[1]) Transact. Royal Soc. Edinb. 1878, p. 561 und 1879, p. 265.

reihe zu verwenden, welche constant von jenen Basen begleitet werden. Das englische 50 proc. und 90 proc. Benzol ist in den dortigen Fabriken stets nur mit einer kleinen Menge von Schwefelsäure behandelt worden, und enthält stets noch Thiophene und Basen. Aus einem solchen Benzol läßt sich, nachdem es durch Fractionirung in einer Savalle'schen Colonne in Benzol, Toluol und Xylol zerlegt worden ist, welche fast ganz constanten Siedepunkt besitzen, bis 0,5 Proc. reines Pyridin (aus dem Toluol) und ebenso viel Picolin (aus dem Xylol) gewinnen. Wenn man dieses Toluol und Xylol zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so werden nur die Basen herausgenommen und sogleich in reinem Zustande gewonnen, da die einzelnen Basen durch die im Großen vorgenommene Fractionirung schon von einander getrennt sind. Thiophen, Thiotolen und Thioxen bleiben zurück und können durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure extrahirt werden.

Statt aus dem Basengemisch das Anilin durch Salpetersäure ꝛc. zu entfernen, wobei es zerstört wird und auch Verluste an den anderen Basen eintreten, entfernt es Häußermann als Sulfat, indem er die Basen mit verdünnter Schwefelsäure so lange behandelt, als noch eine Abscheidung von schwer löslichem Anilinsulfat stattfindet, und gewinnt nun aus dem Filtrat die anderen Basen durch Zusatz von Aetznatron fast anilinfrei.

Die Menge des im Steinkohlentheer enthaltenen Rohbasengemisches ist relativ nicht gering. Seit die Pyridinbasen zur Denaturirung des Alkohols für gewerbliche Zwecke eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben, werden dieselben als lohnendes Nebenproduct bei der Verarbeitung des Steinkohlentheers gewonnen. G. Kraemer[1]) hat hierzu ein Verfahren angegeben, das zugleich eine Verwerthung der bei der Benzolwäsche resultirenden Abfallschwefelsäure darstellt und auf dessen Einzelheiten wir im speciellen Theil noch zurückkommen.

B. Nicht basische.

Pyrrol, C_4H_5N.

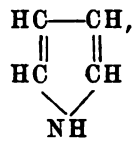
Entdeckt von Runge im Steinkohlentheer, im reinen Zustande isolirt von Anderson aus Knochenöl. Dargestellt durch vormalige Entfernung der stark basischen Körper mit verdünnter Schwefelsäure und der Nitrile durch Kochen mit Kalilauge und Ueberführen des in der Fraction 115 bis 130° befindlichen Pyrrols in festes Pyrrolkalium. Im Steinkohlentheer kommt es nur in geringer Menge vor und ist schwierig daraus abzuscheiden. Das Pyrrol entsteht bei verschiedenen pyrogenen Reactionen und ist auch von Williams[2]) beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch schwach glühende Röhren erhalten worden:

$$2\,C_2H_2 + NH_3 = C_4H_5N + H_2.$$

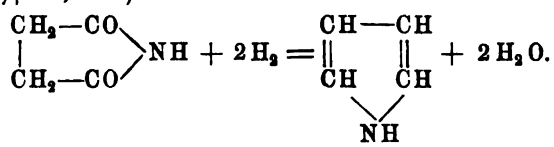
---

[1]) D. R.-P. Nr. 34947 vom 26. Juli 1885 und 36372 vom 17. Oct. 1885, Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft zu Hamburg. — [2]) Chem. News 51, 15.

Die heute noch gültige Structurformel für das Pyrrol



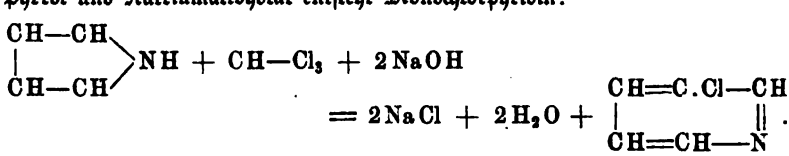
ist von Baeyer aufgestellt worden. Danach enthält dasselbe den Stickstoff in Form einer Imidgruppe. Experimentell bestätigt hat dies Lubawin[1]). Beweisend für die oben gegebene Constitution des Pyrrols ist die Synthese von Bell[2]) und Bernthsen[3]) durch Reduction des Succinimids:



Die Constitution des Pyrrols ist somit analog derjenigen der Furan- und Thiophenverbindungen und es zeigt auch nach Victor Meyer[4]) mit Isatin, Phenanthrenchinon ꝛc., die für die Thiophene charakteristischen Farbstoffreactionen, wenn auch in anderer Nuance.

Farblose Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und brennendem Geschmack; Siedepunkt 131°; specif. Gew. 1,077. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Aether und Alkohol, langsam in verdünnten Säuren. An der Luft wird es braun, durch Destillation wieder farblos. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt es rosa, später carminroth. Diese Reaction hängt übrigens mit dem Harzgehalt des Holzes zusammen und tritt nicht immer deutlich ein.

Entsprechend seinem Imidcharakter besitzt das Pyrrol schwach basische Eigenschaften, vermag aber mit Säuren keine Salze zu bilden. Aus der salzsauren Lösung können unlösliche Metallsalze von normaler Zusammensetzung gefällt werden, aus denen aber auf Zusatz von Alkalien kein Pyrrol abgeschieden werden kann[5]). Mit Pikrinsäure liefert es eine Doppelverbindung, die aber, wie Hooker[6]) gefunden hat, schon beim Trocknen über Schwefelsäure das Pyrrol wieder abgiebt. Nascirender Wasserstoff bildet Hydropyrrole. Durch Einwirkung von Chloroform auf Pyrrolkalium oder eine alkoholische Lösung von Pyrrol und Natriumalkoholat entsteht Monochlorpyridin:



Durch diese Reaction, auf welche sich eine allgemeine Methode zur Synthese der Pyridine aus Pyrrolen gründet, wird der fünfgliedrige Ring in einen sechsgliedrigen übergeführt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 99. — [2]) Ibid. 13, 877. — [3]) Ibid. 13, 1049. — [4]) Ibid. 16, 2974. — [5]) Ciamician und Zanetti, ibid. 26, 1711. — [6]) Chem. Centralbl. 1891, S. 354.

Beim Einleiten von trockener, gasförmiger Salzsäure in ätherische Pyrrollösungen tritt Polymerisation zu Tripyrrol ein, das beim Erhitzen auf 300° unter Abspaltung von Ammoniak in Pyrrol und Indol zerfällt[1]). Die gleiche Reaction gilt auch für die Homologen des Pyrrols.

Methylpyrrole,

und zwar die Mono-, Di-, Tri- und Tetraderivate sind synthetisch dargestellt und auch von Anderson und Ciamician und Weidel[2]) im Knochenöl gefunden worden. Im Theerbasengemisch hat man solche bislang nicht nachgewiesen. Di- und Tetramethylpyrrole fanden Dennstedt und Lehne[3]) im Thieröl in verschiedenen Isomeren.

Cyanverbindungen.

Von Rhodanammonium ist schon oben die Rede gewesen. Näheres im zweiten Bande. Im Theer kommt nach Vincent und Delachanal[4]) auch Cyanmethyl (Acetonitril), $CH_3—C\equiv N$, vor, welches durch die Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak übergeht. Sie fanden es neben Schwefelkohlenstoff in dem unterhalb 80° siedenden Theile des Rohbenzols. Auch F. Heusler[5]) konnte beim Ausschütteln von Benzolvorlauf mit größeren Mengen Wassers, Destillation der Lösung und Aussalzen des Destillats mit Potasche Acetonitril gewinnen.

Das Cyanmethyl siedet bei 82°; specif. Gew. 0,8052. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, ätherischem Geruch („Nitrilgeruch"), mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen, daraus durch Salze abscheidbar, brennt mit violett gesäumter Flamme.

Benzonitril, $C_6H_5.CN$,

ist zwar nicht direct im Steinkohlentheer nachgewiesen worden, doch steht zu vermuthen, daß die von Schulze[6]) im Phenolrückstand beobachtete Anwesenheit von Benzoesäure aus diesem durch Einwirkung von Natronlauge zu erklären ist.

Farblose Flüssigkeit von Bittermandelölgeruch; Siedepunkt 191°, specif. Gew. 1,023 bei 0°. Es erstarrt in starker Kälte und schmilzt dann bei —17°.

Benzonitril erhielten Degrez und Cambier[7]) beim Durchleiten von Cyan durch kochendes Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Auf ähnliche Weise dürfte es auch bei der Bildung des Steinkohlentheers entstanden sein.

Aehnliche Verbindungen sind im leichten Steinkohlentheeröl von Nölting[8]) gefunden worden; er hält sie entweder für Methylisocyanür, das bei 59,6° siedet, oder für Aethylisocyanür, das bei 78,1° siedet, und schreibt ihnen die bisweilen bei Leichtölen beobachteten giftigen Wirkungen zu.

---

[1]) Dennstedt und Voigtländer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 476. — [2]) Ibid. 13, 77. — [3]) Ibid. 1889, S. 1918, 1920 u. 1924. — [4]) Compt. rend. 86, 340. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 488 u. f. — [6]) Ibid. 1885, S. 615. — [7]) Ibid. 1896, Ref., S. 185. — [8]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1884, p. 461.

Carbazol, $C_{12}H_9N$.

Syn. Imidodiphenyl. Entdeckt von Gräbe und Glaser[1]) in dem Rückstande von der Reinigung des Anthracens mit Aetzkali (Cap. 7), in welchem es als Kaliverbindung enthalten ist, welche durch Wasser gespalten wird. Es bildet stets einen bedeutenden Bestandtheil des Rohanthracens. Seine Eigenschaften gleichen ungemein denen eines Kohlenwasserstoffs; wie dieses bildet es auch eine Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt 182°) in großen rothen Säulen, welche man zur Reinigung des Carbazols anwenden kann. Sonst kann dieses auch durch Umkrystallisiren oder Sublimiren gereinigt werden. Es bildet weiße Blättchen oder Tafeln, unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wenig löslich in der Kälte, leichter in der Siedehitze. 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 0,55 Thle., bei 100° 5,46 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol bei 14° 0,92 Thle., beim Siedepunkt 3,88 Thle. Schmelzpunkt 238°; es sublimirt leicht und siedet bei etwa 355°. In reiner Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit gelber Farbe; die kleinsten Spuren von Salpetersäure, Chromsäure, Chloraten und anderen oxydirenden Stoffen bringen darin eine intensiv grüne Färbung hervor. Aus der kalt bereiteten Lösung in Schwefelsäure wird es von Wasser unverändert gefällt; in der Hitze entsteht aber eine Sulfosäure. Salpetersäure giebt Nitroproducte. Es wird nicht verändert durch Glühen mit Natronkalk, Aetzkali, Zinkstaub ꝛc.; beim Glühen mit Kalikalk wird ein Theil unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Es hat keine basischen Eigenschaften und bildet keine Salze mit Säuren, aber eine Acetyl- und eine Kaliumverbindung, in welcher der Imidwasserstoff durch Acetyl resp. Kalium ersetzt ist.

Seine Structur ist: $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$, also das Imid des Diphenyls.

Beweisend für diese Constitution ist die Synthese des Carbazols aus Anilin oder Diphenylamin, welche Graebe[2]) auf pyrogenetischem Wege ausgeführt hat:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2,$$

sowie diejenigen von Goske[3]), Täuber[4]), Graebe und Ullmann[5]) und Blank[6]).

Charakteristisch für das Carbazol sind die Rothfärbung eines mit alkoholischer Lösung getränkten Fichtenspans durch Salzsäuredämpfe, sowie die Blaufärbung mit Isatin und Schwefelsäure und die carmoisinrothe Färbung, welche durch Benzochinon mit einem Gemisch von Essigsäure und verdünnter Schwefelsäure erzeugt wird. Beim Zusammenschmelzen von Carbazol mit Oxalsäure entsteht ein blauer Farbstoff, das sogen. Carbazolblau.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, 343; 170, 88. — [2]) Ibid. 167, 125; 174, 180. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 232. — [4]) Ibid. 24, 200 u. 26, 1703. — [5]) Ann. Chem. Pharm. 291, 16. — [6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 306.

Man kennt zwei isomere Dimethylcarbazole, die aber im Steinkohlentheer noch nicht aufgefunden worden sind. Homologe und substituirte Carbazole erhielten Täuber und Löwenherz[1]) aus Benzidin, Tolidin und deren Amidoproducten.

Phenylnaphtylcarbazol, $C_{16}H_{11}N$,

= Imidophenylnaphtyl, entdeckt von Brunck, untersucht von Gräbe und Knecht[2]) (die es auch synthetisch dargestellt haben); wird erhalten durch Sublimation der Destillationsrückstände des Rohanthracens. Intensiv gelb, aber nur durch eine unbekannte Beimischung, denn es wird durch Schmelzen mit Kalihydrat weiß. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, besser in heißem Anilin. Toluol und absoluter Alkohol lösen in der Kälte fast nichts, in der Hitze auf 100 Thle. Toluol 0,39 bis 0,57, auf 100 Thle. Alkohol 0,25 Thle. Die Lösungen haben intensiv blaue Fluorescenz. Es schmilzt bei 330° und siedet höher als Schwefel. Gegen Schwefelsäure ꝛc. verhält es sich wie Carbazol.

Dieser Verbindung, welche als Phenyl-β-Naphtylcarbazol anzusprechen ist, isomer ist das Phenyl-α-Naphtylcarbazol vom Schmelzpunkt 225°, welches bislang nur auf synthetischem Wege erhalten worden ist. β-Dinaphtylcarbazol[3]), $C_{20}H_{13}N$, Schmelzpunkt 170°, ist gleichfalls nur auf synthetischem Wege erhalten worden.

Auch die Carbazole bilden durch Addition von Wasserstoff Hydrüre, von welchen bereits eine Anzahl beschrieben worden sind.

Freier Kohlenstoff (so genannter)

wird stets im Steinkohlentheer gefunden, und stammt zum Theil daher, daß aus der Gasretorte Kohlenstaub oder Koksstaub mechanisch mit fortgerissen wird; der größte Theil desselben entsteht offenbar durch pyrogene Zersetzung der gebildeten Gase und Dämpfe an den heißen Wänden der Retorten. Diese Ansicht theilt (nach freundlicher Privatmittheilung) auch Kraemer. Bestätigt wird sie durch eine Untersuchung von Köhler[4]), welcher in einem aus Theer abgeschiedenen Product nur etwa 0,4 Proc. Asche nachweisen, und unter dem Mikroskop nur amorphe Gebilde ohne Kanten und Ecken (also ohne Bruchflächen) finden konnte. Koksofentheer enthält nach Kraemer[5]) bedeutend weniger freien Kohlenstoff als Gastheer, was gleichfalls die Ansicht über dessen Bildung bestätigt.

Man bestimmt ihn, indem man den Theer mit indifferenten Lösungsmitteln, besonders mit heißem Benzol, bis zur Erschöpfung behandelt. Auf diesem Wege sind in deutschem Steinkohlentheer 7 bis 33 Proc. freier Kohlenstoff gefunden worden. Ein daran reicher Theer ist schwer verkäuflich, weil es schwer

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 1033 u. 2597. — [2]) Ibid. 1879, S. 341, 2241. — [3]) Ris, ibid. 19, 2240. — [4]) Dingl. polyt. Journ. 270, 233; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 677. — [5]) Journ. f. Gasbel. 1887.

ist, ihn bis zu hartem Pech zu destilliren, ohne die Blasen zu beschädigen. Es ist jedoch sicher, daß man durch Auswaschen von Theer oder Pech mit Benzol ꝛc. noch nicht wirklich reinen Kohlenstoff, sondern nur dem Anthracit oder Koks ähnliche Substanzen erhält (vgl. Behrens, im 6. Capitel). Wir kommen auf diesen Gegenstand später, bei der Beurtheilung des Verarbeitungswerthes, noch ausführlich zurück.

Theorie der Theerbildung.

Die Ursache der im Gegensatz zu anderen Theersorten vorwiegend aromatischen Natur des Steinkohlentheers hat schon lange das Interesse der Chemiker in hervorragender Weise beansprucht. Man hat ursprünglich angenommen, daß dieser Umstand mit der aromatischen Natur der Steinkohle zusammenhängt, in welcher Guignet[1]) keinen freien Kohlenstoff nachweisen, aus welcher er aber Substanzen erhalten konnte, welche aromatischen Bestandtheilen ihre Entstehung verdanken mußten. Baltzer[2]) hat dann für die Steinkohle einige Constitutionsformeln aufgestellt, bei welchen er von der aromatischen Natur der Steinkohle überhaupt ausging. Das Vorhandensein der ganzen Benzolreihe unter den Bestandtheilen des Steinkohlentheers beweist natürlich nicht die Präexistenz einiger Glieder derselben in der Steinkohle als solcher, aber diese Körper konnten sehr wohl als durch den Zerfall complicirterer Benzolderivate entstanden gedacht werden, eine Ansicht, die auch in jüngster Zeit von Kraemer und Spilker wieder ausgesprochen worden ist.

Später hat dann Berthelot[3]) eine allgemeine Theorie der pyrogenen Reactionen aufgestellt, nach welcher diese sowohl als Aufbau- wie auch als Abbaureactionen zu betrachten sind. Zur Bildung von Kohle und complexen Kohlenwasserstoffen unter fortschreitender Abspaltung von Wasserstoff führen ausschließlich die Aufbaureactionen, bei denen ein directer Zerfall von Kohlenwasserstoffen in ihre Elementarbestandtheile niemals stattfindet. Dadurch, daß die entstehenden complicirteren Kohlenwasserstoffe immer wieder in einfachere zerfallen, diese sich aber wieder zu höheren aufbauen, begrenzen sich Aufbau- und Abbaureactionen gegenseitig, wodurch ein complicirtes Gleichgewicht zwischen einer größeren Zahl von Kohlenwasserstoffen hergestellt wird. Für das Methan z. B. läßt sich dieser Hergang folgendermaßen darstellen:

1. $2\,CH_4 = C_2H_4 + H_2$; 2. $2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$;
3. $2_2H_4 = C_2H_2 + H_2$; 4. $C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$;
5. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$; 6. $2C_2H_6 = 2\,CH_4 + C_2H_2 + H_2$.

Die Aufbaureactionen bestehen sowohl in Vereinigungen von Kohlenwasserstoffen mit elementarem Wasserstoff, als auch in solchen mehrerer Kohlenwasserstoffmoleküle zu einem größeren. Die glatte Synthese des Benzols aus Acetylen,

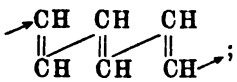
---

[1]) Compt. rend. 88, 590. — [2]) Vierteljahrsschrift der Züricher naturf. Ges. 1873. — [3]) Ann. chim. phys. 1866 (IV) 9, 413; 1867 (IV) 12, 1; 1869 (IV) 16, 143; 1877 (V) 10, 169.

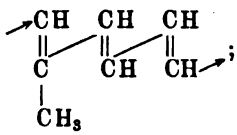
welche Berthelot beim Erhitzen von Acetylengas im rothglühenden Rohre gelungen ist,

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6,$$

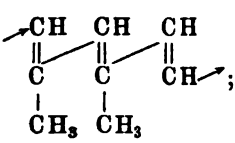
machte es sehr wahrscheinlich, daß dies bei der Bildung von Benzol aus Steinkohle eine große Rolle spielt. O. Jacobsen[1]) hat dann die Theorie von Berthelot unter Zuhülfenahme des Allylens und seines höheren Homologs auch auf die Bildung der anderen Benzolkohlenwasserstoffe ausgedehnt:



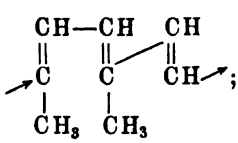
Benzol



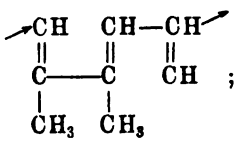
Toluol



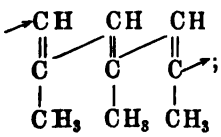
Metaxylol



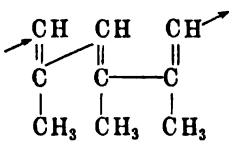
Paraxylol



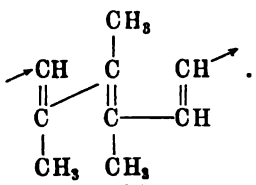
Orthoxylol



Mesitylen

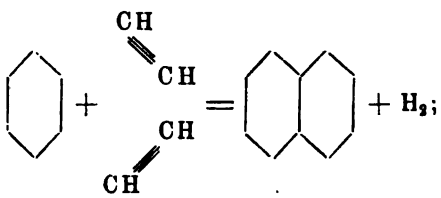


Pseudocumol

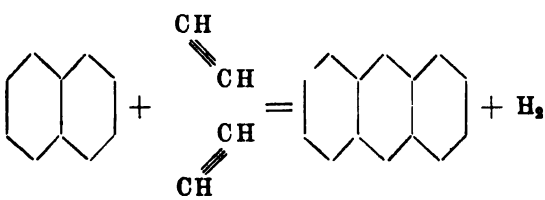


Hemellithol

Die Bildung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe denkt sich R. Anschütz[2]) aus Benzol unter Wasserstoffabspaltung folgendermaßen:

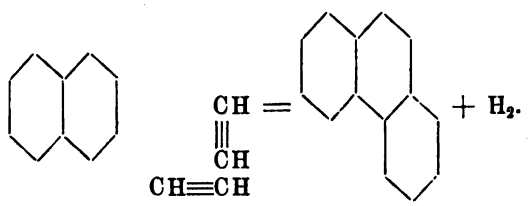


Benzol Acetylen Naphtalin



Naphtalin Acetylen Anthracen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 1213. — [2]) Ibid.



Naphtalin Acetylen Phenanthren

Bei der Aufstellung dieser Theorie, bezw. ihrer Anwendung auf die Aromatisirung der Bestandtheile des Steinkohlentheers, ging man von der Ansicht aus, daß auch beim Verkoken der Steinkohle zunächst Acetylen und dessen Homologe gebildet, und diese erst in secundärer Reaction zu Benzol und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisirt und condensirt werden. Sonach wäre der Gehalt eines Theers an aromatischen Substanzen lediglich eine Function der herrschenden Temperatur, eine Ansicht, mit der die früher gültige Annahme, daß die bei niedriger Temperatur gebildeten Braunkohlen- und Schiefertheeröle fast ausschließlich Kohlenwasserstoffe der Fettreihe enthielten, sowie die Beobachtung, daß durch Ueberhitzung dieser Theeröle, sowie des Petroleums aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet werden, in willkommener Uebereinstimmung sich befinden.

Neuere Untersuchungen machen es indessen sehr wahrscheinlich, daß diese Hypothese nur in beschränktem Maße zutreffend ist. Was zunächst die Bildung von Acetylen beim Leuchtgasproceß betrifft, so geht aus Versuchen von Vivian B. Lewes[1]) unstreitig hervor, daß dasselbe ausschließlich das Product hoher Temperatur und nicht etwa einer Oxydation ist. Wir wissen, daß die Steinkohle bei trockener Destillation als gasförmige Producte der Hauptsache nach Grubengas und Wasserstoff liefert, und daß die schweren Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Acetylen) nur eine quantitativ untergeordnete Rolle spielen. Lewes hat das Verhalten des Grubengases bei 1100° (der ungefähr in einer Gasretorte herrschenden Temperatur) für sich allein und in Gegenwart von Sauerstoff, Luft und anderen Gasen untersucht und nachgewiesen, daß die Gegenwart dieser Gase einen Einfluß auf die Bildung von Acetylen nicht besitzt, sondern daß diese lediglich von der höheren Temperatur abhängig ist. Aehnlich wie das Methan verhält sich auch das Aethan. Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung des Acetylens zeigt sich aus folgenden Zahlen der Vergasung eines russischen Petroleumdestillates:

Temperatur der Retorte:	500°	700°	800°	900°
Ausbeute an Gas pro Gallone Oel . .	12	60	72	84
Leuchtkraft	54,8	50,7	57,1	42
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . .	39,13	36,56	36,55	22,04
Acetylen	0,052	0,084	0,38	0,46

Somit wäre also das Auftreten von Acetylen besonders reichlich zu erwarten, wenn die Temperatur der Retorte bereits gegen 1000° gestiegen ist.

[1]) Chem.-Ztg. 1892, S. 384.

Wäre die Hypothese Berthelot's auf die Bildung der Gesammtmenge an aromatischen Bestandtheilen im Steinkohlentheer zutreffend, so müßte also die Theerbildung hauptsächlich im weiter vorgeschrittenen Stadium der Zersetzung auftreten. Nun wissen wir aber aus den Beobachtungen Bunte's[1]), daß dies keineswegs der Fall ist, sondern daß die Entwickelung der flüchtigen, condensirbaren Bestandtheile der Steinkohle beim Leuchtgasproceß in der ersten Zeit der Destillation am stärksten vor sich geht, was man an der Temperatur der Steigröhren von der Retorte zur Hydraulik beobachten kann. Dieselbe zeigt nach der ersten Viertelstunde ihr Maximum und fällt von da ab gleichmäßig bis zum Ende der Destillation. Nach den Resultaten dieser Beobachtungen muß man annehmen, daß die Hauptmenge des Theers bereits nach Ablauf der ersten Stunde übergegangen ist, wo die Temperatur der Retorte noch nicht so hoch gestiegen ist, um ein Maximum der Acetylenbildung zuzulassen. Ueber die Temperatur in der Retorte während der verschiedenen Phasen der Destillation hat Heintz[2]) interessante Beobachtungen mitgetheilt, denen zu entnehmen ist, daß dieselbe nach der ersten Stunde erst 420°, nach drei Stunden 960° und nach fünfeinhalb Stunden 1075° in einem speciellen Falle betrug, während die Temperatur des Ofens selbst auf 1400° gestiegen war. Aus diesen Beobachtungen geht aber unzweifelhaft hervor, daß sich die größte Menge des Theers bereits bei einer Temperatur bildet, die wesentlich unter 500° liegt; wenngleich auch die Wandungen der Retorte in dieser Phase schon eine bedeutend höhere Temperatur aufzuweisen haben, so kann diesem Umstande doch kein bedeutender Einfluß auf den Gang der Reaction zugeschrieben werden.

Ueber die Frage der Aromatisirung der Grenzkohlenwasserstoffe und die Rolle, welche das Acetylen dabei spielt, hat auch F. Haber[3]) Untersuchungen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen angestellt und dabei gefunden, daß ein unmittelbarer Uebergang z. B. von Hexan in Benzol nicht stattfindet, weil die C-H-Bindung fester ist, als die C-C-Bindung. Gleichwohl wird sowohl bei 600 bis 800°, als auch bei 900 bis 1000°, einer Nebenreaction entsprechend, etwas Benzol gebildet, welche Bildung auch bei Trimethyläthylen stattfindet, ein Beweis dafür, daß diese Bildung mit der sechsgliedrigen, geradlinigen Hexankette nichts zu thun hat, sondern eine Aufbaureaction aus einem Spaltungsstück, jedenfalls dem Acetylen, ist. Acetylen tritt in allen Vergasungen und bei allen Temperaturen stets in procentual kleiner Menge auf; es ist auf der einen Seite in concentrirtem Zustande sehr labil, indem es bei 630° sich leicht und energisch polymerisirt und bei 800° schon große Mengen Wasserstoff abspaltet; auf der anderen Seite aber ist es in starker Verdünnung jedem anderen Kohlenwasserstoff an Beständigkeit überlegen und bildet sich nach Berthelot bis zu einem Partialdruck, mit welchem es bei 600 bis 1000° nicht mehr beständig ist, in der Zone des Lichtbogens. Jedenfalls steht fest, daß bei einer Temperatur von 600 bis 800° die Summe von Acetylen und aromatischen Producten, deren Entstehung aus Acetylen sehr wahrscheinlich ist, aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen schlechterdings nur einer un-

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1886, S. 595. — [2]) Ibid. 1886, S. 294. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 2691.

erheblichen Nebenreaction entspricht, und daß auch zwischen 900 und 1000° die Summe gegenüber dem Betrage der Körper, die nach den geschilderten Umsetzungsverhältnissen entstehen, vernachlässigt werden kann.

Auch Heusler[1]) hält die Anschauungen von Berthelot, angewandt auf die Theorie der Theerbildung, für einseitig, muß vielmehr nach seinen Erfahrungen annehmen, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Destillation bituminöser Substanzen nicht allein durch Synthese aus pyrogenen Zwischenproducten, wie Acetylen u. a., entstehen, sondern zum Theil auch als primäre Destillationsproducte der in der Kohle vorhandenen, der aromatischen Reihe angehörigen Stoffe anzusprechen sind.

Es hat sich nämlich, entgegen der früher herrschenden Ansicht, herausgestellt, daß der Vorlauf des Braunkohlentheers viel Benzol und Homologe und sogar reichlich Naphtalin enthält, daß dagegen der Vorlauf des Schiefertheers wenig Benzol und Homologe und anscheinend gar kein Naphtalin enthält:

	Braunkohlentheer	Schiefertheer
Paraffine	rund 16 Proc.	42 Proc.
Naphtene	„ 4 „	10 „
Aromatische Kohlenwasserstoffe	„ 45 „	7,3 „
Aethylene	„ 31 „	39 „

Vom Standpunkt der Hypothese Berthelot's ließe sich diese Anomalie der beiden Theere nur durch eine niedrigere Bildungstemperatur des Schiefertheers erklären, eine Annahme, die nicht zutreffend sein dürfte, da sowohl beim Schweelproceß der Braunkohlen, als auch dem der bituminösen Schiefer im Interesse einer reichlichen Paraffinausbeute möglichst niedrige Temperaturen eingehalten werden unter Vermeidung jeder Ueberhitzung der Theerdämpfe. Durch die bereits erwähnten Versuche von Haber ist indessen festgestellt worden, daß nennenswerthe Mengen von Acetylen und Benzol aus Grenzkohlenwasserstoffen erst bei Temperaturen über 900° gebildet werden, was mit den Resultaten von Lewes durchaus im Einklang steht. Man darf aber als feststehend annehmen, daß sowohl bei der sächsischen Braunkohlentheer- als auch der schottischen Schiefertheerschweelerei eine Temperatur von 900° in den Retorten nicht oder nur selten erreicht wird. Die Bildung der relativ geringen Mengen aromatischer Substanzen aus fetten Kohlenwasserstoffen, wie sie der Schiefertheer aufweist, läßt sich wohl auf pyrogenem Wege erklären; dagegen dürfte die sehr viel größere Menge der Benzolkohlenwasserstoffe und des Naphtalins, welche der Braunkohlentheervorlauf enthält, auf diesem Wege nicht entstanden sein. Ihre Bildung erklärt sich aber ganz ungezwungen, wenn man den fundamentalen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Rohmaterialien ins Auge faßt.

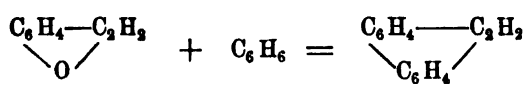
Nach von Fritsch[2]) hat man sich die Braunkohlenlager der Provinz Sachsen durch Zusammenschwemmung pflanzlicher Reste zu denken; diese sonderten sich zum Theil nach dem specifischen Gewicht und gaben auf diese

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 2743. — [2]) Verh. des Bergmannstages in Halle 1889.

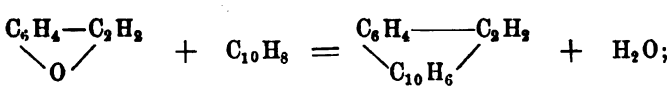
Weise Veranlassung zu einer Anreicherung der pflanzlichen Harze in bestimmten Schichten, welche sich durch eine hellere Farbe von der gewöhnlichen Braunkohle unterscheiden und in erster Linie als Rohmaterial für die zahlreichen Theerschweelereien dienen. Heusler hat schon früher [1]) darauf aufmerksam gemacht, daß diese fossilen Pflanzenharze auf die Zusammensetzung des Theers von Einfluß sein müssen. Diese Harze gehören theils der aromatischen Reihe an, theils stehen sie ihr als polymerisirte Terpene nahe, z. B. Retinit und Siegburgit. Ein derartiges Rohmaterial ist aber im Stande, bei der trockenen Destillation aromatische Kohlenwasserstoffe zu liefern, ohne daß dabei Acetylen oder ähnliche Zwischenproducte gebildet zu werden brauchten. Für die Steinkohle gilt aber nach unseren Ausführungen im ersten Capitel das Gleiche.

H. Alleyne Nicholson und andere hervorragende Geologen betrachten dagegen die bituminösen Schiefer Schottlands auf Grund eingehender Untersuchungen im Wesentlichen als die Reste einer marinen Thierwelt, und in dem animalischen Ursprunge der bituminösen Schiefer erblickt daher Heusler die Ursache, daß bei der trockenen Destillation derselben aromatische Kohlenwasserstoffe nur in geringer Menge entstehen; auch die Bildung reichlicher Mengen Ammoniak erklärt sich aus dieser Thatsache und es ist von besonderem Interesse, daß neben Pyridinen und Pyrrolen, deren Anwesenheit im schottischen Schiefertheeröle schon länger bekannt ist, auch nicht unbeträchtliche Mengen von Fettsäurenitrilen darin nachgewiesen werden konnten. Hierdurch tritt die Analogie des Schiefertheers mit dem Knochentheer klar zu Tage.

Zu den gleichen Ergebnissen bezüglich der Bildung der hochmolecularen aromatischen Kohlenwasserstoffe gelangt auch Kraemer [2]) im Verlaufe einer Reihe höchst interessanter und werthvoller Arbeiten, welche er im Verein mit Spilker, Eberhardt und Klotz ausgeführt hat. Nach diesen kann die Hypothese, daß auch diese Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers sich vorzugsweise durch Zusammenschweißen von Acetylenen und deren weiteren Condensationsproducten unter Wasserstoffabspaltung gebildet haben, nicht mehr als gesichert gelten. Man muß vielmehr annehmen, daß sich dieselben aus Cumaron und Styrol durch pyrogene Condensation gebildet haben. Wir haben dieser Bildungsweisen schon bei der Einzelbeschreibung der betreffenden Kohlenwasserstoffe gedacht und führen einige derselben hier nochmals auf:

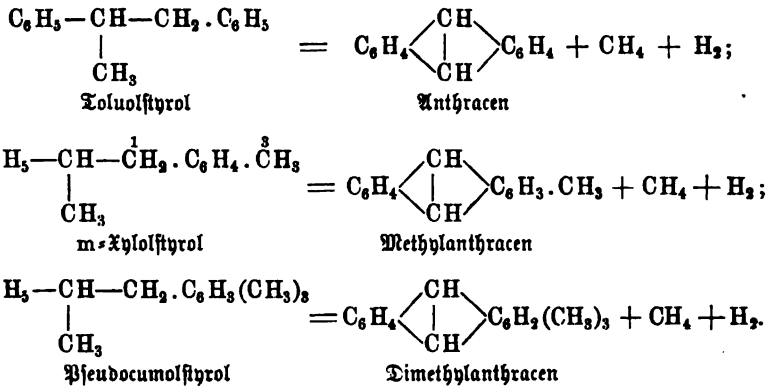


Cumaron Benzol Phenanthren

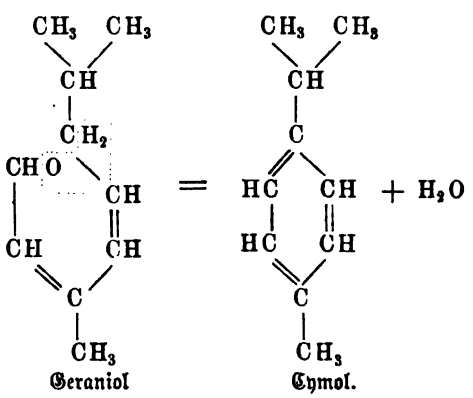


Cumaron Naphtalin Chrysen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1667. — [2]) Ibid. 1890, S. 84, 3169, 3269 und 3276.



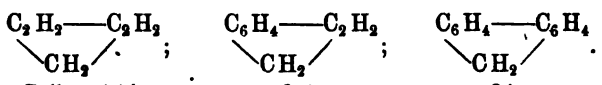
Cumaron und Styrol selbst können als auf verschiedenen Wegen entstanden gedacht werden: entweder durch Abbau aus gewissen Säuren der Fettreihe (Cumarilsäure, Zimmtsäure), welche vielleicht im Steinkohlentheer als Ammoniakverbindungen oder als complicirtere Paarlinge in der Steinkohle selbst präexistirend angenommen werden können, oder durch Aufbau, ähnlich wie das Anthracen aus dem Styrol. So z. B. könnte das Styrol aus dem Aethylen, dem ersten Styrol der Fettreihe, durch Condensation mit Toluol entstanden sein. Uebrigens fehlt es auch nicht an Beispielen für den directen Uebergang eines Methanderivates in ein Benzolderivat. In dieser Beziehung sei nur an den interessanten und überaus glatten Uebergang des Geraniumaldehyds in Cymol beim Erhitzen mit fein pulverisirtem Kaliumbisulfat am Rückflußkühler auf 170° erinnert, welchen Semmler[1]) beobachtet hat:



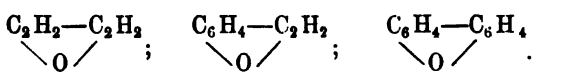
Nach der Entdeckung des Cyklopentadiëns, Indens, Cumarons und Styrols unter den Producten der trockenen Destillation der Steinkohle halten es Kraemer und Spilker[2]) für sehr wahrscheinlich, daß die Producte pyrogener Zersetzung vorzugsweise secundäre Rückbildungen aus den ursprünglichen Spaltungs-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 204. — [2]) Ibid. 1896, S. 552.

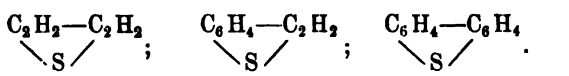
producten Methan, Aethylen, Acetylen, Formaldehyd und Ammoniak sind, welche sich zu poly-, vorzugsweise trimolecularen Verbindungen, theilweise unter Wasserstoffaustritt, zusammenfügen. Diese geben dann unter einer gewissen Gesetzmäßigkeit unter weiterer Wasserstoffabspaltung Veranlassung zur Bildung höher molecularer Verbindungen. So nur läßt sich nach ihnen im Steinkohlentheer die Anwesenheit aller dieser, durch den schrittweisen Austausch einer oder mehrerer Acetylengruppen gegen Phenylenmolecüle entstehenden Körperreihen erklären:



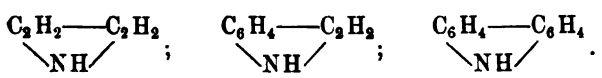
Cyklopentadiën — Inden — Fluoren



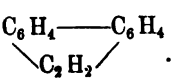
Furfuran (im Holztheer) — Cumaron — Diphenylenoxyd (im Stuppfett)



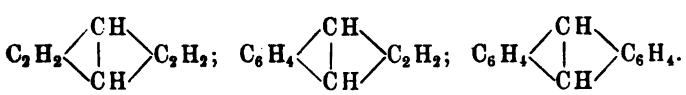
Thiophen — Thionaphten (Komppa) — Diphenylensulfid



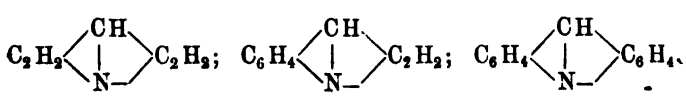
Pyrrol — Indol — Carbazol

? — ? — 

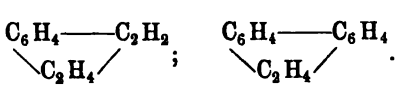
Phenanthren



Benzol — Naphtalin — Anthracen



Pyridin — Chinolin — Acridin

? — 

Naphtalindihydrür — Phenanthrendihydrür

Nach Kraemer und Spilker ist es nicht zu bezweifeln, daß die noch vorhandenen Lücken durch weiteres Eindringen in die Natur der Bestandtheile des Steinkohlentheers sich ganz oder theilweise ausfüllen lassen werden. Auch wird es möglich sein, noch eine große Anzahl intermediärer Verbindungen aufzufinden,

wie sie z. B. durch das Acenaphten, $\begin{matrix} C_6H_4 — C_2H_2 \\ \diagdown C_2H_4 \diagup \end{matrix}$, repräsentirt sind, sowie noch höher moleculare Verbindungen, die sich dem Typus des Chrysens, $\begin{matrix} C_{10}H_6 — C_6H_4 \\ \diagdown C_2H_2 \diagup \end{matrix}$, anreihen.

Die Beobachtung, daß die von ihm aus Anthracenöl abgeschiedenen hochmolecularen Phenole sich bei der Destillation theilweise unter Wasserabspaltung zersetzen, veranlaßte K. E. Schultze[1]) zu der Hypothese, daß die primären Producte der trockenen Destillation der Steinkohle Phenole sind, welche bei weiterer Einwirkung der Hitze theilweise unter Bildung von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen Wasser abspalten, während ein anderer Theil derselben zu niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen reducirt, oder endlich durch gänzlichen Zerfall der Moleciile in Leuchtgas übergeführt wird. Ein Theil derselben entgeht unzersetzt der Einwirkung der Hitze, sobald ein Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Reactionen eingetreten ist. Derartige Wasserabspaltungen beim Ueberhitzen von Phenolen und phenolartigen Körpern beobachteten auch Kramers[2]), H. Köhler[3]) und Staveley[4]), welche diese Hypothese anscheinend zu bestätigen schienen. Watson Smith[5]) dagegen kommt gelegentlich der Untersuchung eines an Phenolen sehr reichen Hochofentheers zu der Ueberzeugung, daß dieselbe, obwohl sie viel Wahrscheinlichkeit habe, doch auf die Bildung des Benzols nicht anzuwenden sei. Auch G. Kraemer[6]) erhebt gegen diese Anschauung den Einwand, daß die Phenole weit widerstandsfähiger als die Olefine, ja als die Benzole selbst sind und letztere daher unmöglich aus ersteren entstanden sein können. Er hält es für wahrscheinlicher, daß die Benzole aus den Paraffinen mit dem Durchgangsstadium der Olefine (s. oben) gebildet werden und daß, soweit sauerstoffhaltige Körper hierbei in Frage kommen, dies noch Fettkörper, wie Säuren, Lactone und Halbphenole mit langen Seitenketten sind, deren Vorkommen im Braunkohlen- und Generatortheer in der That festgestellt worden ist.

Daß hochmoleculare Kohlenwasserstoffe auch bei der Verarbeitung des Theers aus Polyhydrüren (Naphtenen 2c.), welche sowohl im Steinkohlen- als auch im Braunkohlen- und schottischen Schiefertheer[7]) nachgewiesen worden sind, entstehen können, hat E. von Boyen[8]) bei der Paraffinfabrikation in Bezug auf das Picen sicher feststellen können. Man darf es aber wohl als feststehend annehmen, daß derartige Wasserstoffadditionsproducte nicht schon in secundärer Reaction bei der Destillation der Steinkohle entstehen, sondern erst in tertiärer Weise durch Anlagerung abgespaltenen Wasserstoffs an bereits fertig gebildeten aromatischen Individuen erzeugt werden.

Man darf annehmen, daß keine der besprochenen Hypothesen für sich allein Anspruch auf Gültigkeit hat, sondern daß nur in der Zusammenwirkung der

---

[1]) Ann. Chem. 227, 143. — [2]) Ibid. 189, 129. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 859; Dingl. Polyt. Journ. 274, Heft 2. — [4]) Chem.-Ztg. 1889, S. 1108. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 495. — [6]) Freundl. Privatmitth. — [7]) Fr. Heusler, loc. cit. — [8]) Chem.-Ztg. 1889, S. 905.

ihnen zu Grunde liegenden Reactionen der Grund für das Auftreten aromatischer Verbindungen in so erstaunlicher Mannigfaltigkeit, wie sie im Steinkohlentheer nachgewiesen worden sind, zu suchen ist. Das Auftreten zahlreicher Vertreter aus der Classe der sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen im Steinkohlentheer erklärt sich leicht aus den bei der Einzelbesprechung dieser Körper angeführten Bildungsweisen.

Bezüglich der Mengenverhältnisse der im Steinkohlentheer vorkommenden isomeren Verbindungen kommt K. E. Schulze[1]) auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß sich durch die bei der Vergasung der Steinkohle stattfindenden pyrogenen Synthesen hauptsächlich Metaverbindungen bilden, weil diese gegen hohe Hitzegrade am beständigsten sind. Er giebt darüber folgende Aufstellung, aus welcher dieses Ergebniß recht deutlich zu ersehen ist:

m-Xylol als Hauptmenge, o-Xylol weniger; 1-3-5-Trimethylbenzol (drei Metastellungen) als Hauptmenge, 1-2-3- und 1-3-4-Trimethylbenzol (eine Metastellung) weniger; 1-2-3-5-Tetramethylbenzol (drei Metastellungen) als Hauptmenge, 1-2-4-5-Tetramethylbenzol (zwei Metastellungen) weniger; m-Kresol als Hauptmenge, o- und p-Kresol weniger; 1-3-5-Xylenol als Hauptmenge, 1-2-4-Xylenol weniger.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 409.

Viertes Capitel.

Die Verwendungen des Steinkohlentheers ohne Destillation.

Wie wir S. 21 gesehen haben, verging noch beträchtliche Zeit nach der erfolgreichen Einführung der Gasbeleuchtung, ehe man sich viel um den natürlich von vornherein dabei erhaltenen Theer bekümmerte oder wenigstens, ehe man ihn als gewinnbringend betrachtete. Vermuthlich wurde um diese Zeit der Theer verbrannt, so gut es gehen wollte, obwohl das nicht so ganz einfach ist, wie es aussieht (s. u.); auch wurde er vermuthlich von Anfang an als billiger Anstrich auf Holz und Metallen benutzt, obwohl er sich im rohen Zustande hierzu nicht sehr gut eignet. Aber so konnte man nur einen kleinen Theil des erzeugten Theeres verwerthen, und das Meiste blieb eine große Belästigung für die Gasfabriken, welche oft bedeutende Auslagen für seine Beseitigung hatten. Zweifelsohne führte dies zu den ersten Versuchen, den Theer zu destilliren, was im nächsten Capitel beschrieben werden wird.

Ehe man aber in größerem und wirklich fabrikmäßigem Maßstabe dazu übergegangen war, durch die Destillation des Gastheers werthvolle Bestandtheile aus ihm abzuscheiden, mußte man sich natürlich nach Verwendungen desselben im rohen oder allenfalls durch Abdampfen verdickten Zustande umsehen. Auch später war häufig, ja ist an vielen Orten bis heute keine Gelegenheit zur Verwerthung des Theers durch Destillation gegeben, namentlich in Folge zu hoher Transportkosten, und mußte man zu anderen Verwendungen greifen, um nur überhaupt den Theer los zu werden. Neuerdings, wie wir S. 14 gesehen haben, hat das bedeutende Sinken der Preise der Theerproducte zu einer solchen Entwerthung des Theers selbst geführt, daß die Frage, wie man sich seiner anders als durch Destillation entledigen könne, wieder viel stärker als früher in den Vordergrund getreten ist.

Vergasung des Theers.

Am nächsten liegt es wohl, zu versuchen, ob man den Gastheer nicht wieder zur Erzeugung von Leuchtgas selbst verwenden könne, indem man denselben durch glühende Röhren leitet, oder destillirt und die entweichenden Dämpfe in ähnlicher Weise behandelt. Hierher gehört das Verfahren von

Köchlin, Duchatel und Perpigna[1]); das von A. Bernard[2]), welcher den Theer auf den in den Gasretorten selbst zurückbleibenden Koks fließen läßt; das von Droinet[3]), welcher den Theer mit Asche, Kohlenpulver, Sägespänen, Thon u. dergl. zu compacten Klumpen formt, die in gewöhnlichen Gasretorten erhitzt werden; das von Isoard[4]), dessen mit überhitztem Wasserdampf bereitetes Theergas nach Monier's Analyse 17,8 Proc. ölbildendes Gas und 71,9 Proc. „leichten Kohlenwasserstoff" (das wäre jedenfalls Methan) enthalten habe (?); in derselben Weise verfährt man nach dem englischen Patent von Hengst, Watson, Muschamp und Wilson (1858), sowie nach demjenigen von Mac Crachen, Newton, Kirkland und Husson[5]). Still und Lane[6]) setzen der Gaskohle ein Gemenge von Theer und einigen Pflanzenstoffen zu. Nach Bunte[7]) sind alle diese Versuche ohne Erfolg gewesen, da diejenigen Substanzen, welche bei der Zersetzung durch hohe Temperatur permanente Gase liefern, im Theer in zu geringer Menge vorhanden sind. Immerhin sind wieder neue Versuche in dieser Richtung gemacht worden, seitdem der Werth des Theers so stark gesunken ist. Zwar scheint roher Theer sich zur Gasfabrikation sehr schlecht zu eignen, da das seinen größeren Theil bildende Pech fast gar keine lichterzeugenden Substanzen enthält und obendrein die Rohrleitungen sich dabei leicht verstopfen; aber ein von Pech, Naphtalin und Anthracen befreiter Theer wird von G. E. Davis für ein zu obigem Zwecke sehr taugliches Material gehalten, — eine Ansicht, der freilich ein ausgezeichneter Fachmann, L. T. Wright, sehr entschieden widerspricht (s. gegen Schluß des fünften Capitels).

W. Bäcker[8]) empfiehlt, Theer innig gemengt mit Koksmehl oder Kokstaub (am besten nehme man Theer mit Koksmehl und Koksgries) in eine glühende eiserne Retorte einzuführen, und zwar je halbstündlich oder stündlich durch ein einzölliges schmiedeeisernes Rohr, welches oben mit Trichter und unten mit Abschlußhahn versehen ist. Er rechnet dabei eine große Rentabilität heraus, aber seine Angaben wurden augenscheinlich auf der Versammlung der Gasfachmänner nicht mit großem Zutrauen entgegengenommen, und wird ihnen von Bunte[9]) auf das Bestimmteste widersprochen. Später giebt Bäcker[10]) eine Zusammenstellung der Resultate eines Betriebsgases nach seinem Verfahren[11]), wonach 700 hk Theer 70000 cbm Gas ergeben und rund 2400 hk Aufbesserungskohle ersetzt haben.

Zu ähnlichen Resultaten gelangt auch neuerdings Ellery[12]). Er hat seine Versuche in einer ⌂-förmigen Eisenretorte von 45 × 35 cm Querschnitt und einer Länge von 2,75 m ausgeführt, welche, nach rückwärts geneigt,

---

[1]) Engl. Patent 1854; Wagner's Jahresber. 1855, S. 438. — [2]) Dingl. Journ. 148, 292; Wagner's Jahresber. 1858, S. 602. — [3]) Dingl. Journ. 148, 295; Wagner's Jahresber. 1858, S. 604. — [4]) Dingl. Journ. 155, 462; Wagner's Jahresber. 1860, S. 586. — [5]) Dingl. Journ. 200, 356. — [6]) Engl. Patent vom 6. October 1871. — [7]) In Schilling's Gasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 231. — [8]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 908 u. 910. — [9]) Ibid. 1887, S. 105. — [10]) Gastechniker 11, 111 u. 135; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 16. — [11]) D. R.-P. Nr. 43096, 1887. — [12]) Journ. f. Gasbel. 1895, S. 117; Wagner-Fischer's Jahresber. 1895, S. 50.

einen Fall von 75 cm hatte. Das Steigrohr war ursprünglich mit einem Tauchrohr verbunden, welches den Wasserverschluß bildete. Später arbeitete man ohne Tauchung und regulirte den Druck in der Retorte durch einen mit dem Gassauger in Verbindung stehenden Regulator. Als Mittel von zahlreichen Versuchen kann man annehmen, daß eine Tonne guten Theers mindestens 450 cbm Gas von 15 Kerzen liefert, außerdem Koks und Gaswasser. Die Rechnung stellt sich wie folgt:

1 Tonne Theer ergiebt:

Marktpreis		15 Mk.
450 cbm Gas à 2,7 Pfg. pro Cubikmeter . . .	= 12 Mk.	
Ammoniak	= 1 „	
5 hk Koks	= 8 „	21 Mk.
	Differenz	6 Mk.

zu Gunsten der Theervergasung.

W. Hempel[1]) macht neuerdings den Vorschlag, den Theer der Gasfabriken zur Leuchtgasfabrikation heranzuziehen, und zwar, indem man ihn mit einem Lowe'schen oder Granger'schen Wassergasapparate verarbeitet. Kraemer (a. a. O.) hält dies für wenig aussichtsvoll. Man vergleiche hierzu auch das im folgenden Capitel unter Destillation von Theer zur Leuchtgasfabrikation Gesagte.

W. Burns[2]) destillirt den Theer unter Einblasen von Wasserdampf zur Trockne und läßt das Gasgemenge in eine erhitzte Kammer treten, wo es gut durchgemischt wird, von da durch roth glühende, mit Holzkohlen gefüllte Röhren streichen, wo die Zersetzung zu Leuchtgas erfolgt. Je nach der Menge des Dampfes kann man stark leuchtendes oder aber schwach leuchtendes und dafür heizkräftigeres Gas erzeugen. Aus 1 Gall. Theer und 2 Gall. Wasser soll man 700 Cubikfuß Gas von 16 Kerzenstärken erhalten (d. i. auf 1 Liter Theer 4,4 cbm Gas). Wenn man Steinkohlen bei niedriger Temperatur unter Druck destillirt und dann den Theer wie oben behandelt, soll 1 Tonne Steinkohlen 21000 Cubikfuß Gas von 16 Kerzen liefern (?).

Ein ähnliches Verfahren beschreibt Merkens[3]), welcher Theer, durch ein Dampfstrahlgebläse zerstäubt, in die noch halb mit Koks gefüllten Retorten eintreibt; über den Erfolg freilich werden Mittheilungen nicht gemacht. Ein neueres Patent zur Theervergasung entnahm John Smith[4]).

A. Grebel[5]) hat die Frage der Theervergasung experimentell geprüft und genaue Versuche mit verschiedenen Mischungen von Theer und Koks oder Sägespänen angestellt. 100 kg Theer mit 100 kg Sägespänen und 20 kg Kalk ergeben 76 cbm Gas, wovon 55 cbm auf die Sägespäne entfallen. 100 kg Theer und 250 kg Koksstaub geben nur 21 cbm Gas. Dagegen sind zur Erzeugung von einer Kerze Leuchtkraft vom Gas aus der ersten

[1]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 521. — [2]) Iron 1887, p. 383; Dingl. Journ. 265, 239; Engl. Pat. Nr. 14958, 1886. — [3]) Journ. f. Gasbel. 1891, S. 188. — [4]) Engl. Pat. Nr. 7605, 1893. — [5]) Dingl. Journ. 267, 32.

Mischung 42,9 Liter, von solchem aus der zweiten Mischung 31,4 Liter gegen 10,4 Liter Steinkohlengas erforderlich. Die Leuchtkraft dieser aus Theer erzeugten Gase beträgt daher nur 25, bezw. 33 Proc. von der des Kohlengases.

Auch Leybold [1]) berichtet über Versuche von Theervergasung, konnte aber gleichfalls keine günstige Resultate erzielen.

Als ein weiterer Versuch in dieser Richtung ist auch der sogenannte Dinsmore-Proceß [2]) anzusehen, der seiner Zeit in England namentlich großes Aufsehen erregt und zur Gründung der Dinsmore-Company geführt hat. Dieser Proceß, welcher von Carr vereinfacht und verbessert wurde, beruht darauf, daß das rohe Gas, d. h. die gesammten Destillationsproducte der Steinkohle, einschließlich Theer und Ammoniakwasser, ehe es aus der Gasretorte in die Vorlage gelangt, noch eine zweite, in demselben Feuer liegende leere Retorte zu passiren hat, in welcher es zur Vergasung der nicht permanenten Bestandtheile überhitzt wird. Watson Smith [3]) giebt an, daß nach Versuchen von Carr die Volumvermehrung des Gases bis auf 10 Proc. gebracht werden könne, und daß die Leuchtkraft des dabei erzielten Gases gegenüber dem auf gewöhnliche Weise erzeugten von 15 auf 20 bis 21 Kerzenlichtstärken steige.

G. Kraemer [4]) hat den Proceß genau nach den Angaben von Carr geprüft, konnte aber nicht den erwarteten Erfolg erzielen, sondern lediglich die ohne diesen Proceß ebenfalls erhaltenen Resultate. Kraemer hat constatirt, daß die Volumzunahme des Gases lediglich durch die Zersetzung des Methans und der Olefine bedingt wird, so daß das Gas dabei erheblich ärmer an diesen Substanzen, dagegen reicher an Naphtalin und Phenanthren wird. Die Zersetzung des im Theer vorhandenen Benzolgemisches könnte unter Zugrundelegung seiner ungefähren Zusammensetzung im günstigsten Falle nach folgender Gleichung verlaufen:

$$4\,C_6H_6 + 2\,C_7H_8 + 2\,C_8H_{10} + 2\,C_9H_{12}$$
$$= 2\,(C_6H_5)_2 + 3\,C_{10}H_8 + C_{14}H_{10} + 2\,CH_4 + C_2H_2 + 9\,H_2,$$

wobei die bedeutende Ausscheidung von Kohlenstoff, welche den gänzlichen Zerfall der Moleküle bedeutet, unberücksichtigt geblieben ist. In 100 kg Theer sind aber nur etwa 2,5 kg Benzolgemisch enthalten, welche, wenn sie insgesammt im Sinne obiger Gleichung zerfallen würden, doch nur eine Volumzunahme des Leuchtgases um 0,66 Proc. bewirken könnten. Denkt man sich auch die Phenole in gleicher Weise zerfallend, so könnte die Volumzunahme doch nur 1 Proc. betragen. Naphtalin aber geht fast unverändert durch die Retorte, während die Schweröle höchstens etwas Wasserstoff und Methan abspalten und im Uebrigen gegen Hitze sehr beständig sind. Das im Theer enthaltene Pech, sowie der Ruß sind ganz ohne Wirkung.

---

[1]) Dingl. Journ. 267, 32. — [2]) D. R.-P. Nr. 48179 vom 1. August 1888 und Nr. 52718 vom 14. December 1889. — [3]) Journ. of Gaslighting 55, 882. — [4]) Journ. f. Gasbel. 1891, S. 225; Chem.-Ztg. 1891, S. 219; Wagner-Fischer's Jahresber. 1890, S. 110.

Demnach bewirkt der Dinsmore-Proceß nichts Anderes, als was eine heiße Vergasung der Steinkohle ebenfalls bewirkt, nämlich eine vermehrte Gasproduction, verringerte Leuchtkraft und als besondere Nachtheile Theerverstopfungen in den Steigrohren und Naphtalinverstopfungen in den Leitungen. Wie uns J. Bueb in Dessau mittheilt, hat auch die Deutsche Continental-Gas-Gesellschaft den Dinsmore-Proceß praktisch probirt und kam dabei gleichfalls zu einem ganz negativen Resultate. Ueberhaupt dürfte es als ein überwundener Standpunkt zu betrachten sein, aus Theer Leuchtgas herzustellen, wenngleich diese Frage immer von Neuem wieder auftauchen wird. Diese Aeußerungen eines bewährten Gasfachmannes stimmen vollständig mit dem Urtheil Bunte's überein.

Watson Smith[1]) untersuchte den Theer aus ein und derselben Kohle mit und ohne Anwendung des Dinsmore-Processes und gelangte zu folgendem Ergebnisse:

Theerbestandtheile	Dinsmoore-Theer	Gewöhnlicher Theer
Wasser	1,1 Proc.	7,1 Proc.
Leichte Oele	1,3 „	5,4 „
Kreosotöl, reich an Naphtalin	16,5 „	17,8 „
Anthracenöl	12,1 „	8,6 „
Pech	69,0 „	61,0 „
Specifisches Gewicht des Theers	1,157	1,150
Kreosotöle: Dieselben enthielten etwas über 50 Proc. Naphtalin.		
Specifisches Gewicht der Oele	1,030	1,025
Carbolsäure, roh	2,5 Proc.	5,4 Proc.
Anthracen, rein	0,79 „	0,32 „

Somit steht auch für die Qualität des Theers durch diesen Proceß nichts zu erwarten, denn was an Anthracen mehr eingebracht wird, wird durch den Verlust an Benzol mehr als aufgewogen.

Verbrennung von Theer zu Heizzwecken.

Wo alle anderweitigen Verwendungen nicht hinreichen, um einen genügenden Abzug für den Theer hervorzubringen, muß man ihn verbrennen, und zwar geschieht dies meist zur Heizung der Gasretorten selbst. Man schlug früher seinen Verbrennungswerth auf das Doppelte von dem von Koks an, was jedenfalls, wie wir sehen werden, stark übertrieben ist. Diese Verwendungsart des Theers ist stets die einzig thunliche da gewesen, wo die Entfernung der Gasfabrik von einer Theerdestillation zu groß und andere Verwendungen zu unbedeutend waren; aber während des letzten großen Sinkens

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1890, p. 446; Wagner-Fischer's Jahresber. 1890, S. 109.

der Preise ist die Verbrennung des Theers zur Heizung der Retorten selbst in einigen der großen Mittelpunkte der Industrie vorgekommen, wo man dies sonst für lächerliche Verschwendung gehalten hätte. Wir müssen daher diesen Gegenstand ausführlicher behandeln.

Wir haben bereits im ersten Capitel kennen gelernt, daß man den Theer gleich zu Beginn der Einführung der Gasbeleuchtung im Großen schon zum Heizen der Retorten verwendet hat, und daß man auch schon an seiner weiteren Vergasung laborirte. Diese Bestrebungen sind mithin so alt wie die Gasbeleuchtung selbst.

Am einfachsten verbrennt man den Theer, indem man ihn mit Koks mischt. W. Bäcker[1]) läßt ihn in den Feuerraum etwa 40 cm unter die Oberfläche des Koks einlaufen, und findet, daß man dann 1 Gew.-Thl. Theer auf 4 Thle. Koks verbrennen kann. In England wird dieses System ebenfalls angewendet, doch verwendet man dort bedeutend weniger Theer im Verhältnisse zum Koks, nämlich nach Trewby, dem Director der riesigen Werke zu Beckton, 5 Gallonen Theer (= ca. 25 kg) pro Tonne Koks (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 563). Auch Wright (ebendas.) hält dieses System für das für Gasfabriken geeignetste.

Wir werden nun einige der zweckmäßigsten Einrichtungen[2]) zur Verbrennung des Theers beschreiben, die ebenso für alle flüssigen oder leicht zu verflüssigenden Producte der Theerdestillation passen, welche man sonst nicht gut anders verwerthen kann, wie es zuweilen mit dem Schweröl der Fall ist, als auch für Petroleumrückstände u. dergl. Wir entlehnen daher auch unsere Beschreibungen theilweise von solchen Orten, wo bisher kein Theer, sondern z. B. Petroleumrückstände verbrannt werden.

Daß dieser Gegenstand neuerdings größere Wichtigkeit gewonnen hat, zeigt sich am besten durch die große Anzahl von Patenten, welche darüber in den letzten Jahren entnommen worden sind; aber wir werden uns wesentlich mit der Beschreibung von solchen Apparaten beschäftigen, welche von competenten Beobachtern in Thätigkeit gesehen worden sind.

Schon im Jahre 1862[3]) wurden in Nordamerika Patente von Bidley, Shaw und Linton für die Verwendung von flüssigen Brennstoffen entnommen; 1864 wurde ein Apparat von Richardson in Woolwich probirt. Aydon und Schpakowsky erfanden 1865 Verfahren zur Injection solchen Brennstoffes im Zustande von Sprühregen, wobei der erstere Wasserdampf, der zweite gepreßte Luft anwendete. 1867 construirte auf Wunsch von Napoleon III. H. St. Claire-Deville einen Apparat, der sich aber bei der praktischen Probe in Rußland als unbrauchbar erwies. Ein brauchbarerer Brenner wurde 1869 von Audouin, und andere, noch jetzt im Gebrauche stehende Brenner von 1870 ab in Südrußland erfunden.

Das einfache Verfahren, Theer in einen heißen Feuerherd eintropfen zu

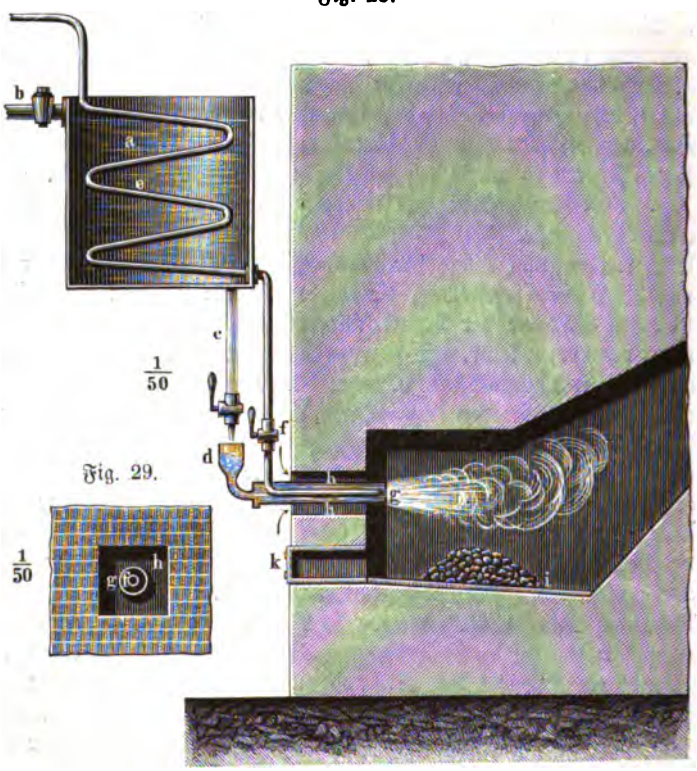
---

[1]) Journ. f. Gasbel. 29, 338. — [2]) Man vergl. hierüber auch J. Lew, „Die Feuerungen mit flüssigen Brennmaterialien." Mit Abb. u. 7 Tafeln. 1890. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 78.

lassen, ist sehr wenig zufriedenstellend; die Verbrennung ist sehr unvollkommen, und in Folge davon entweichen dichte schwarze Rauchsäulen, wie man sie auch wirklich über den primitiven Tatarendestillationen in Baku hängen sieht; zugleich entsteht ein sehr unangenehmer Geruch nach unvollständig verbranntem Theer (resp. Petroleum). Diese Nachtheile müssen durch besondere Maßregeln vermieden werden. Wir zählen im Folgenden nur die wichtigeren der vielen hierfür erfundenen Apparate auf.

Ein ziemlich gut functionirender Apparat zur Verbrennung von Theer, der in einer großen englischen Fabrik in Thätigkeit ist, ist in Fig. 28 und 29

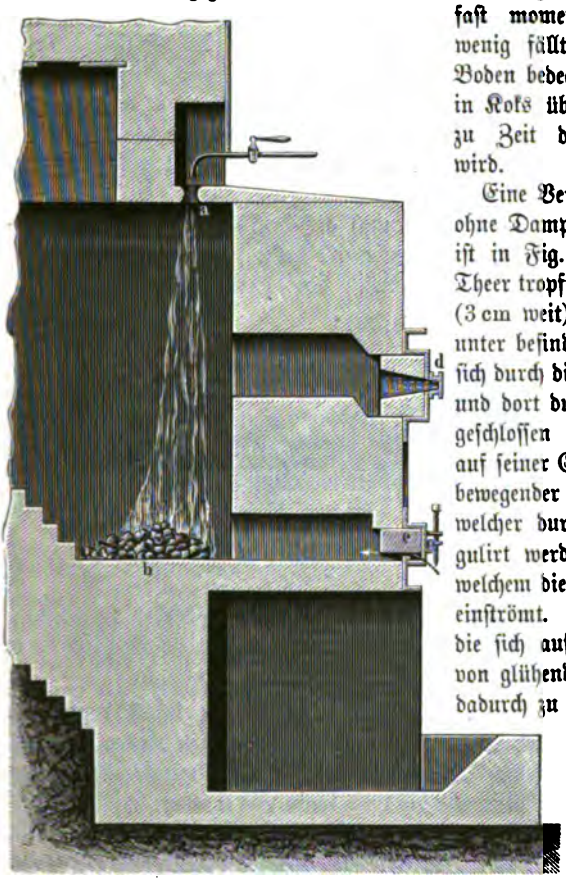
Fig. 28.



veranschaulicht. Es bedeutet hier *a* einen eisernen Behälter für Schweröl, in welchen das letztere durch den Hahn *b* einläuft, welchen man am besten mit einem Schwimmer zur automatischen Regulirung verbindet, so daß das Gefäß stets auf demselben Niveau gefüllt bleibt und das Oel in ganz gleichbleibendem Strahle unten durch das gleichfalls mit Hahn versehene Rohr *c* abläuft. Es läuft in offenem Strahle (damit man etwaige Verstopfungen ꝛc. sofort bemerken kann) in den Trichter *d* und aus diesem in ein horizontales Eisenrohr, welches sich im Inneren des Verbrennungsraumes bei *g* öffnet. Im Centrum des Oelrohres liegt ein Dampfrohr *f*, welches zuerst als Schlange *e* durch das

Oelgefäß *a* hindurchgeht und dessen Inhalt stets flüssig erhält; ein Hahn gestattet genaue Regulirung des Dampfstrahles. Der letztere, indem er im Centrum des Oelrohres ausströmt, zerstäubt das ausfließende Oel in die feinsten Tröpfchen, und reißt zugleich durch den offenen Raum *h* um das Rohr *g* herum die zur Verbrennung nöthige Luft mit in den Ofen hinein, da er ja injectorartig wirken muß. Hierdurch werden die Oeltröpfchen in die innigste Mischung mit Luft gebracht und fast momentan verbrannt; ein wenig fällt jedoch auf die den Boden bedeckende Platte *i*, wo es in Koks übergeht, der von Zeit zu Zeit durch *k* ausgeräumt wird.

Fig. 30.



Eine Verbrennungsvorrichtung ohne Dampfstrahl nach Liegel[1]) ist in Fig. 30 dargestellt. Der Theer tropft durch die Oeffnung *a* (3 cm weit) auf die 1,60 m darunter befindliche Platte *b*, welche sich durch die Vorderwand fortsetzt und dort durch eine kleine Thür *c* geschlossen ist. In dieser ist ein auf seiner Gleitfläche sich luftdicht bewegender Schieber angebracht, welcher durch eine Schraube regulirt werden kann, und unter welchem die Luft zur Verbrennung einströmt. Diese trifft zuerst auf die sich auf *b* ansammelnde Lage von glühendem Theerkoks, welcher dadurch zu hellgrauer Asche verbrannt wird. Der Theer kommt zum Theil schon durch die strahlende Hitze der Feuerungswände zur Verbrennung; der größere Theil fällt auf den auf der Sohle brennenden Theerkoks, breitet sich aus und trifft dort mit der durch den Thürschlitz einströmenden Luft zusammen. Das Auflockern des Theerkoks und das Herausschaffen der Asche geschieht durch die kleine Thür *c*, welche etwa alle halbe Stunde geöffnet werden muß. Eine zweite Thür *d* mit Schauloch ist etwas höher, ebenfalls luftdicht verschließbar, angebracht.

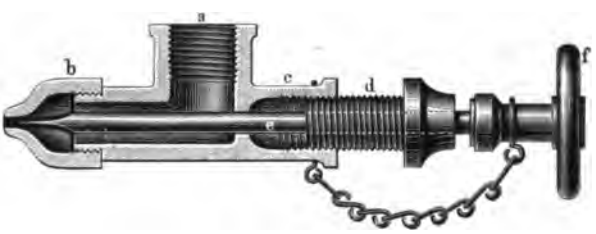
---

[1]) Nach Schilling, Handbuch der Gasbeleuchtung, S. 325 (3. Aufl.).

Das Ausströmen des Theers (Oeles) kann auch durch einen sogenannten Spritzhahn regulirt werden, wie derselbe [1]) in Fig. 31 dargestellt ist. Der verticale Ansatz *a* desselben wird an das Theerzulaufrohr angeschraubt. Das der Ofenwand zugekehrte Ende ist mit einer Kappe *b* versehen, in welcher sich eine 1,5 bis 2 mm weite Oeffnung befindet. Das andere horizontale Ende *c* ist als Stopfbüchse construirt und mit einer ziemlich langen Schraube *d* geschlossen, die in einer in der Achse liegenden horizontalen Nadel *e* als Führung dient. Das nach außen vorstehende Ende der Nadel ist mit einem Rädchen *f* versehen und mittelst eines Kettchens festgehalten; die in der Spritzöffnung spielende Nadel dient dazu, den Theerstrahl zu reguliren, ganz abzuschließen und erforderlichen Falles die Oeffnung zu reinigen. Der Apparat wird so angebracht, daß er in den Ofen hineinragt, aber zwischen sich und der Vorderwand desselben noch einen geringen Spielraum läßt, so daß man vor der Oeffnung noch einen Schieber anbringen kann.

Man soll (bei Gasretortenfeuerung) auf dem Herde eine 10 cm hohe Lage glühenden Theerkoks erhalten, welche alle halbe oder dreiviertel Stunden durchgestoßen oder gewendet werden muß. Der Herd selbst soll stets trocken

Fig. 31.



bleiben; sonst ist zu viel Theer zugelaufen oder der Luftschieber zu wenig geöffnet. Beim Anfeuern bringt man auf dem Herde etwas Holz in Brand und läßt gleich Theer zulaufen.

H. T. Litchfield und D. Renshaw (D. R.-P. Nr. 17659) geben ein eigenthümliches Mundstück an, um eine Mischung der brennbaren Flüssigkeit mit Luft und Dampf in der Art einzublasen, daß ein convergirender Strudel entsteht, welcher die Flüssigkeit und die Luft innig mit einander mischt.

Ein anderer, augenscheinlich mehr für Petroleum bestimmter Mischapparat ist von der Boston Petroleum Heating Company patentirt worden (D. R.-P. Nr. 21648).

O. D. Orois (D. R.-P. Nr. 28017) patentirt einen Apparat, dessen wesentlichste Neuerung aus einer an dem inneren Ende des Eintrittsrohres angebrachten Retorte besteht, in der die weniger flüchtigen Theile der eingeblasenen Flüssigkeit sich ansammeln und durch die Hitze des Feuers zur Verdampfung gebracht werden; ferner aus einem horizontalen Mundstücke, durch

[1]) Schilling, a. a. O., S. 324.

welches der gemischte Strom von Wasserdampf, Kohlenwasserstoffen und Luft in flachem Strahle austritt [1]).

R. B. Avery (E. P. Nr. 5795, von 1883) bringt an dem Oelspeiserohr eine Anzahl von durchlöcherten Scheiben an, mit allmälig zunehmender Feinheit der Lochung, um das Oel zu „atomisiren", ehe es in das Dampfrohr eintritt.

J. H. Selvyn (D. R.-P. Nr. 30269) verbrennt flüssige Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wassergas oder Wasserdampf in Gegenwart einer Substanz, welche zugleich Kohlenstoff und Eisen enthält, wozu er Graphit vorzieht und einen besonderen Ofen vorschreibt.

J. Leede und G. H. Duray (E. P. Nr. 1864, von 1884) mischen die flüssigen Kohlenwasserstoffe mit erdigen Substanzen und beschreiben besondere Apparate zur Zufuhr, Entzündung und Verbrennung dieser Art von künstlichem Brennstoff.

J. D. Bodwell braucht eine geschlossene Kammer mit an den Seiten sich abwärts neigenden Zwischenwänden; das Oel oder der Theer tropft von einer zur anderen und verbrennt auf dem Wege (vergl. Nobel's Etagenbrenner weiter unten).

H. de Bray und C. D. Rosetti (D. R.-P. Nr. 11962) bringen an dem Scheitel des Feuerrohres eines gewöhnlichen Dampfkessels mit Innenfeuerung eine Retorte an, in welche Oel oder Theer einfließt; eine Röhre leitet das Oel und die Gase in einen Behälter auf dem Roste, in welchen auch ein Strom gepreßter Luft einmündet. Ein dem etwas ähnlicher Apparat ist von P. Tarbutt patentirt worden (E. P. Nr. 14269, von 1883 und 5599, von 1886).

J. Buffet (D. R.-P. Nr. 30995) verwendet den Wasserdampf erst zur Vorwärmung des Oeles, und darauf zu dessen Verwandlung in einen Sprühregen.

E. C. Burgeß (D. R.-P. Nr. 29614) vermeidet die Anwendung eines Dampfkessels zur Erzeugung des zur Zerstäubung nothwendigen Wasserdampfes, indem er eine Schlange und Retorten in der Feuerbüchse selbst anbringt.

J. B. Archer (E. P. Nr. 6347, von 1886) patentirt einen Apparat zur Heizung von Dampfkesseln mittelst flüssiger Kohlenwasserstoffe, bei welchem diese nicht zerstäubt, sondern vorher in gasförmigen Zustand gebracht werden (Dingl. Journ. 262, 370).

William de St. Martin (D. R.-P. Nr. 36134) läßt Mineralöl in eine glühende Retorte eintropfen, in der es zugleich mit Wasserdampf zersetzt wird; die entstehenden Gase werden durch eine archimedische Schraube mit einander vermischt, ehe sie zur Verbrennung kommen.

W. Horn (D. R.-P. Nr. 36403) hängt an Stelle der Feuerthür einen Kasten ein, der mit einer Einlaufrinne und Vertheilungsschale für den Theer ꝛc. versehen ist.

[1]) Dieser Apparat ist mit einer Anzahl von anderen in Dingl. Journ. 258, 418 und in Wagner's (Fischer's) Jahresber. 1885, S. 1313 bis 1318 beschrieben und abgebildet.

F. Mörth (D. R.-P. Nr. 38166) benutzt überhitzten Wasserdampf zur Zerstäubung.

J. Key (Engineering 1886, p. 450; Dingl. Journ. 263, 240) will ohne gepreßte Luft oder Dampf einfach mit Filtriren des Theers vor der Verbrennung auskommen.

Westphal's Naphtabrenner[1]) ist für Schmiedefeuer bestimmt, und soll seinem Zwecke sehr gut entsprechen. Bei diesem strömt das flüssige Brennmaterial aus einer Gruppe von ringförmigen Spalten aus und wird durch comprimirte Luft zerstäubt. Diese Dunstwolke wird entzündet und die sehr mächtige und heiße Flamme wird durch einen Schnabel auf den zu erhitzenden Gegenstand gerichtet. Diese Vorrichtung geht gut mit Petroleumrückständen, und dürfte sich auch für Kreosotöl eignen, aber weniger für Theer, welcher die Spalte leicht verstopfen wird.

Wir wollen nun zwei größere Arbeiten der letzten Jahre über diesen Gegenstand im Zusammenhange besprechen, nämlich die Beschreibungen der Verbrennung von Petroleumrückständen in Baku (wo sie thatsächlich das einzig zugängliche Brennmaterial bilden), welche von B. Redwood[2]) und C. Engler[3]) gegeben worden sind. Nach Engler bilden diese Rückstände, von den tatarischen Arbeitern „Massud" und von den Russen „Astatki" genannt, 55 bis 60 Proc. des Rohpetroleums. Ein Theil davon wird zur Schmierölfabrikation verwendet; aber weit mehr wird verbrannt, zum Theil in den Fabriken zur Destillation und Dampferzeugung, zum Theil zur Heizung von Dampfschiffen und Locomotiven auf weite Entfernungen, auf dem Kaspischen und Schwarzen Meere, der Wolga, der transkaspischen und transkaukasischen Bahn u. s. f.

Der Heizwerth der Rückstände beträgt nahezu das Doppelte von dem der Steinkohle. Gewöhnliche Brenner geben 12fache Verdampfung, Brenner bester Construction bis 15 kg Dampf auf 1 kg Rückstände. Für die Destillation von 100 Thln. Rohnaphta auf Kerosin werden 3 bis 4 Thle. Rückstände verbraucht.

Der Rückstandsbrenner, dort „Forsunka" genannt, der besonders von der Firma O. K. Lenz in Baku eingeführt und verbessert worden ist, kommt in sehr verschiedenartiger Form zur Anwendung, stets aber in der Art, daß die Zerstäubung des Oeles durch gespannten Wasserdampf stattfindet; Zerstäubung durch comprimirte Luft hat sich nicht bewährt (vergl. jedoch Nobel's Etagenbrenner, weiter unten). Die frei zutretende Luft reicht zur Verbrennung vollkommen aus, und schon dabei können Flammentemperaturen erzeugt werden, welche Schmiedeeisen zur Schmelzung bringen. Daher müssen auch Kesselböden, Heizröhren u. s. w. vor zu unmittelbarer Berührung mit der Flamme der Forsunka geschützt werden.

Fig. 32 bis 35 zeigt eine in Baku viel verwendete Forsunka. Sie besteht aus dem Eisenrohre *D*, 26 mm im Lichten weit, das an seinem vorderen Ende platt geschlagen ist, so daß nur noch ein etwa 0,5 bis 1 mm weiter Schlitz

---

[1]) Dingl. Journ. 263, 373. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 78. — [3]) Dingl. Journ. 260, 440.

offen bleibt, durch welchen der durch dieses Rohr geleitete Wasserdampf hervorbringen kann. Die Zuleitung des Oeles erfolgt durch das Rohr *N*; das dicke

Fig. 32.

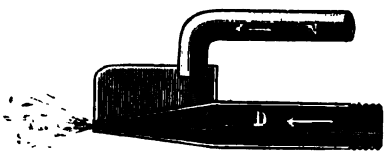


Fig. 34.

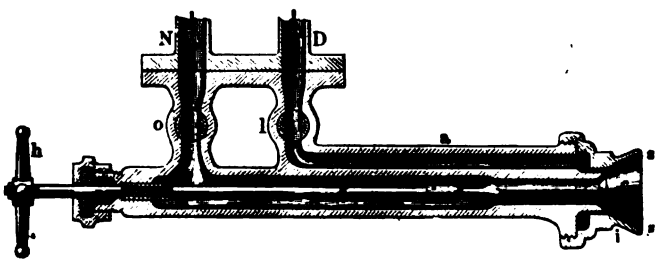
Fig. 33.

Fig. 35.

Oel vertheilt sich in einem napfartigen Aufsatz *A*, um am vordersten Ende über den Dampfschlitz hinunter zu fließen, durch den ausströmenden Dampf aufs Feinste vertheilt und dann verbrannt zu werden. Je nachdem man der Röhre *D* die Form von Fig. 33, 34 oder 35 ertheilt, nimmt die entstehende Flamme eine mehr spitze, breite oder in der Mitte liegende Form an.

Die in Fig. 36 abgebildete Forsunka, System Brandt, ähnelt dem in Fig. 31 abgebildeten „Spritzhahn". Durch das messingene Gußstück *a* gehen

Fig. 36.



Röhren *b* und *m* hindurch, *b* für das bei *N* eintretende flüssige Brennmaterial, *m* für den bei *D* zutretenden Wasserdampf. Das Oel tritt durch einen ringförmigen, mittelst des Kegels *f* von dem Griffe *h* und der Spindel *g* aus zu verstellenden Schlitz aus, während der Dampf durch einen mit diesem concentrischen Schlitz entweicht. Zwischen dem Kegel *f* und dem ebenfalls verstellbaren Mundstück *i* vermischen sich beide und treten bei *s* als feiner Strahlenbüschel aus, welcher angezündet wird. Die Regelung der Speisung mit Oel und Dampf erfolgt nicht mittelst der Hähne *o* und *l*, welche beim Gebrauch des Brenners vollständig geöffnet sind, sondern durch Verstellung des Kegels *f*.

Die Anordnung eines solchen Brenners in einem gewöhnlichen Cornwall-Dampfkessel zeigt Fig. 37 und 38 (a. f. S.). Das Oel läuft aus dem Behälter *R* durch das Rohr *N* in den Brenner, während der Dampf aus dem Dome *D* des Kessels ebendahin geleitet wird. Bei *r* ist der ganze Brenner in wagerechter Ebene drehbar, so daß er also bei Drehung um etwa 90° aus der

Thür *t* heraustritt. Um Explosionen unmöglich zu machen, geschieht die Entflammung in letzterer Stellung, also vor Einführung in den Feuerungsraum.

Fig. 37.

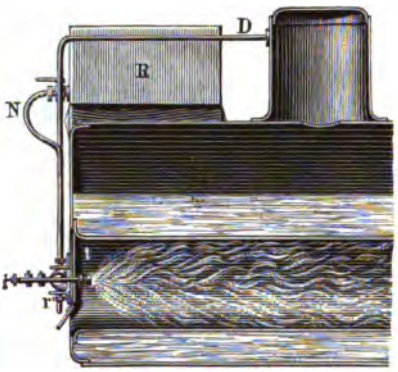
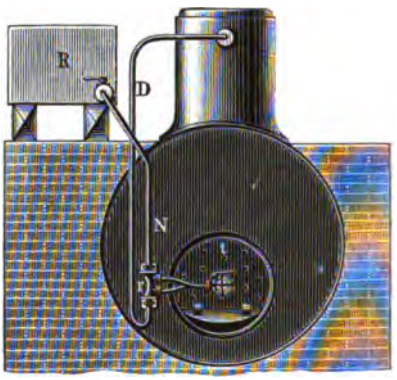


Fig. 38.



Die nöthige Luft tritt durch die Löcher der Thür *t*, sowie durch eine mittelst Klappe zu stellende größere Oeffnung zu.

Die Lenz'sche Forsunka zeigt Fig. 39 bis 41. Sie besteht aus dem messingenen Doppelrohre $a a_1$, an welches sich einerseits die cylindrische, oben

Fig. 41.

Fig. 39.

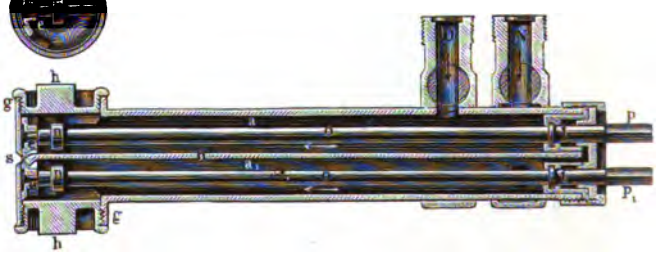
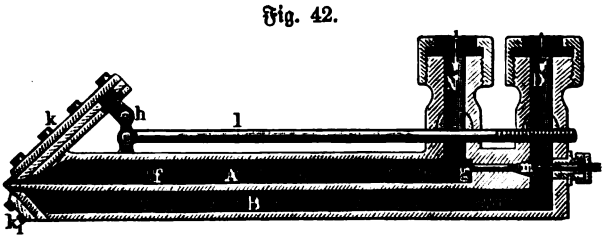


Fig. 40.

und unten mit Schraubendeckel *h* verschließbare Mischkammer *g* anschließt; die drehbaren, mittelst Schlüssels bei *p* und p_1 verstellbaren Stangen *o* laufen bei *t* und *n* in festen Lagern und endigen in excentrisch angesetzten Zapfen (Fig. 41). Letztere greifen in halbcylindrisch geformte Gleitstücke *e* ein, so daß je nach Drehung bei *p* und p_1 und Stellung der excentrischen Zapfen diese Gleitstücke nach oben oder unten verschoben werden können, wobei sie der Zunge *b* mehr oder weniger nahe kommen und den Zufluß von Dampf und Oel genau regeln. Dieses tritt fein zerstäubt durch den wagerechten Schlitz *s*, welcher etwas weniger als zur Hälfte um die cylindrische Kammer *g* herumläuft, als Flammenbüschel aus. *D* und *N* sind Zuleitungsröhren für Dampf und Oel nach *a* und a_1. Dieser Brenner braucht pro Stunde und Pferd etwa 3 bis 3,5 kg Rückstände von 0,910 specif. Gew. und 140° Entzündungspunkt.

Fig. 42 zeigt den auf den Nobel'schen Werken theilweise verwendeten Brenner von Sandgren. Durch N und D treten Oel und Dampf in die

Fig. 42.



durch die Wand f in zwei Hälften getheilte Kammer AB. Die Ausströmung des Oeles wird durch Verstellung der Mundstückplatte k mittelst Hebel h und Stange l während des Brennens geregelt; die Mundstückplatte k_1 für den Dampf wird von vornherein festgestellt. Durch g kann zur Reinigung der Dampf nach Zurückziehung des Kegels m auch in die Abtheilung A geleitet werden.

Die Brenner für Locomotivkessel und andere Röhrenkessel müssen der Art sein, daß eine mehr vertheilte Flamme entsteht. Ein Brenner von Lenz für diesen Zweck ist in Fig. 43 bis 46 dargestellt. Er ähnelt sehr dem Lenz-Brenner, Fig. 39 bis 41, aber hier läuft der Schlitz s um die ganze Kammer g, soweit dieselbe nicht an dem Zuleitungsstücke festsitzt, wodurch also ein ringförmiges Ausströmen des zerstäubten Oeles bewirkt wird. Hierfür müssen

Fig. 43. Fig. 44.

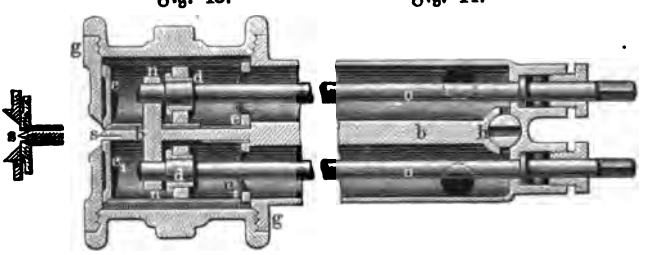


Fig. 46.

Fig. 45.

auch die Gleitstücke e und e_1 cylindrisch sein, also sich in der Kammer g nach Art eines Kolbens auf- und abwärts bewegen lassen. Dies erfolgt mittelst der Stangen o, welche in den mit der feststehenden Zunge b verbundenen Lagern n

drehbar sind. Durch Drehung der auf *o* befindlichen excentrischen Ringe *d* (Fig. 45) können die Gleitstücke *e* und e_1 gehoben und gesenkt werden, um so durch den Schlitz bei *s* nach Belieben mehr oder weniger Dampf oder Oel austreten zu lassen. Fig. 46 giebt einen senkrechten Schnitt durch Fig. 44 bei

Fig. 47.

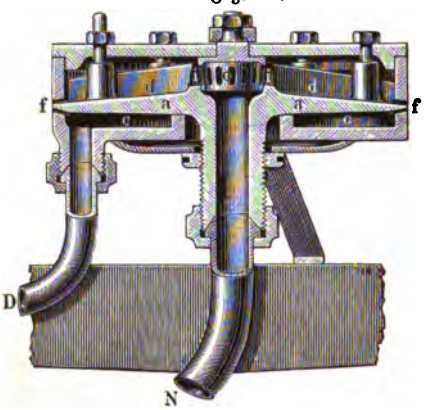
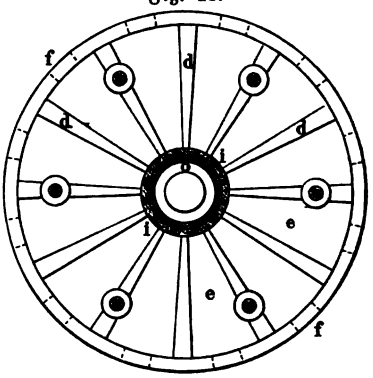


Fig. 48.



den Zuleitungsröhren *D* und *N*. Durch den Hahn *h* kann man Dampf auch in die Oelkammer zur Reinigung des Brenners zulassen. Fig. 43 zeigt eine etwas abgeänderte Gestalt von Zunge und Mundstück des Brenners.

Fig. 47 und 48 zeigen einen Brandt'schen Brenner für Locomotivkessel. Die Brennerkammer ist durch die wagerechte Scheibe *a* in zwei ungleiche Räume getheilt, in deren unteren durch *D* Dampf, in den oberen durch *N* Oel eintritt. Durch schwache Drehung des Einsatzes *d* lassen sich die Oeffnungen *i* weiter oder enger stellen, und die Zuströmung des Oeles somit genau regeln. Letzteres tritt zwischen den Rippen *d* durch die Abtheilungen *e* und die Schlitze *f* radial aus, und wird durch den darunter ausströmenden Dampf zerstäubt.

Fig. 49.

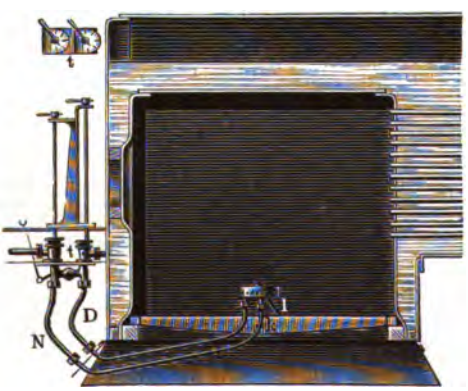


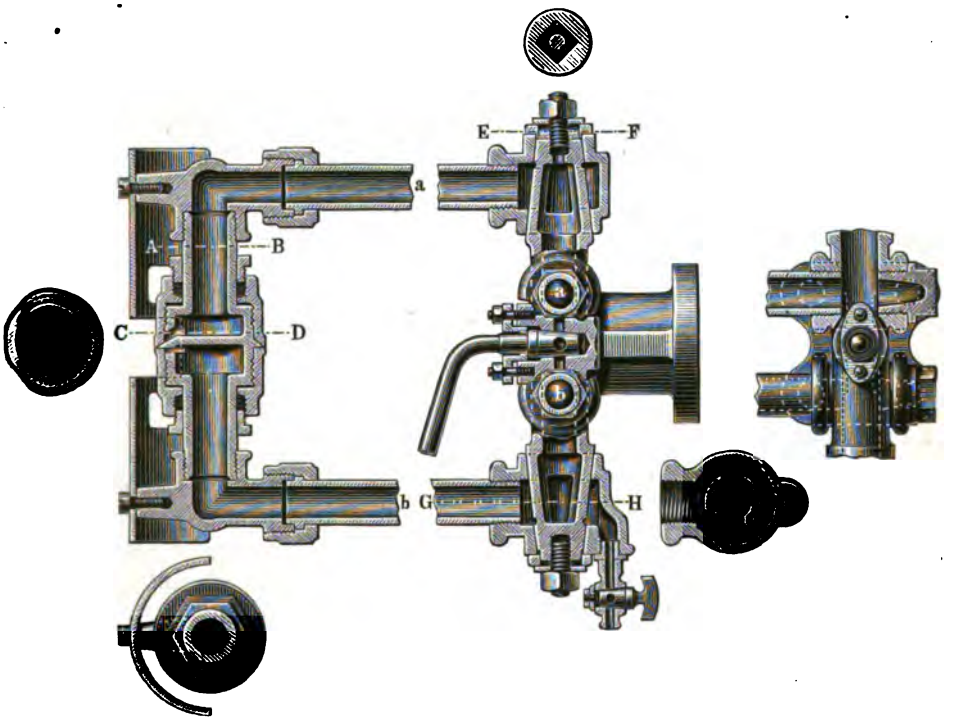
Fig. 49 zeigt denselben Brenner *l* in der Feuerbüchse eines Locomotivkessels inmitten des Rostes *k*. Dampf und Oel treten durch die Röhren *D* und *N* mit Regulirventilen *t* ein. Der Verbrauch an Rückstandsöl für Beförderung eines Zuges von 20 beladenen Wagen beträgt nach Brandt für 1 km etwa 10 kg.

Engler hebt als Vorzüge der Forsunkafeuerung hervor: hohe Heizkraft, geringen Raum für Brennstoff-Vorrath und für die Feuerung selbst, leichte

Bedienung und Regulirung und rauchfreie Verbrennung, wie er selbst bei Fabrikschornsteinen beobachten konnte. Weniger rauchfrei und geruchlos verbrennen die Rückstände in den Locomotivkesseln, immerhin aber mit weniger Geruch und Rauch als bei unseren Locomotiven. Hiergegen bemerkte Redwood bei der Fahrt auf denselben Bahnen zwar keinen Rauch, aber hin und wieder einen unangenehmen Geruch nach unvollständig verbranntem Petroleum.

Die nun zu erwähnenden Astatki-Brenner sind von Redwood (a. a. O.) beschrieben worden. In Kaufmann's Brenner (Fig. 50), welcher von der russischen Regierung zur Verwendung in Torpedobooten angenommen worden

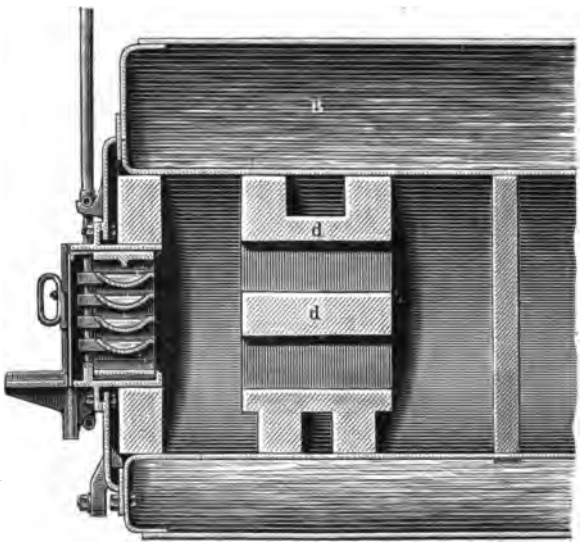
Fig. 50.



ist, tritt das Oel bei *a*, der Dampf bei *b* ein; sie kommen bei *CD* zusammen, wo sie durch einen mittelst zweier Schrauben gestellten Spalt entweichen und zerstäubt werden. Die intensiv heiße Stichflamme muß durch feuerfeste Schirmwände von der unmittelbaren Berührung der Kesselwände abgehalten werden. Das laute Geräusch des Gebläses bei diesem Apparate ist unangenehm; trotzdem sind über 100 Dampfer auf dem Kaspischen Meere und der Wolga damit versehen. Natürlich braucht man keine Heizer und Kohlenschaufler, sondern nur einen Wärter, dessen Schuldigkeit es ist, von Zeit zu Zeit das Manometer nachzusehen und die Zufuhr von Dampf und Astatki dem entsprechend zu reguliren. Für den Beginn muß man natürlich den Dampf

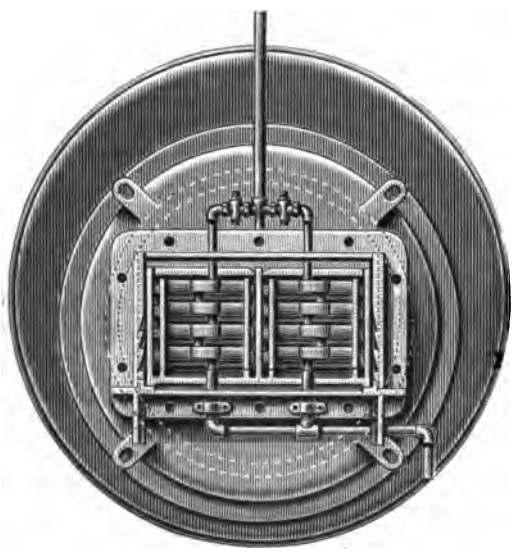
zum Betriebe des Gebläses einem kleinen Hülfskessel entnehmen, oder den Kessel mit einem gewöhnlichen Holz- oder Kohlenfeuer anheizen.

Fig. 51.



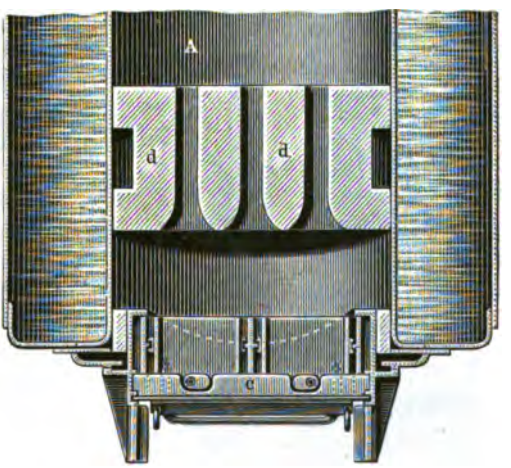
Da die Zerstäubung mittelst eines Dampfstrahles gewisse Uebelstände hat, so haben Gebrüder Nobel einen von diesen Einwürfen freien Apparat construirt (Fig. 51 bis 53). Fig. 51 ist ein Verticalschnitt, Fig. 53 ein Horizontalschnitt und Fig. 52 ein Aufriß der Kesselfront (weitere Einzelheiten werden von Redwood a. a. O. gegeben). Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer Anzahl von über einander gestellten Becken an der Vorderseite des Feuerraumes. Das brennende Oel fließt von dem obersten allmälig nach dem untersten; dabei tritt Luft zwischen den Becken und durch die vier Oeffnungen *cc* ein, und die Richtung der Flamme wird durch die feuerfesten Mäuerchen *dd* bestimmt. Mit diesem Apparate kann

Fig. 52.



man 14,5 kg Wasser auf 1 kg Astatki verdampfen, während man bei der Zerstäubungsmethode nur auf 12 kg Dampf kommt. Höchst bemerkenswerthe Resultate sind mit diesem Brenner für hüttenmännische Zwecke erzielt worden. Man kann damit Schmiedeeisen schmelzen und somit Hufeisen, Schraubenschlüssel, Zahnräder und andere kleinere Gegenstände aus weichem Eisen leicht und billig durch Gießen in Formen darstellen, ohne Erhitzung der Verbrennungsluft. Wollte man letztere anwenden, so würde man unzweifelhaft auf noch viel höhere Temperaturen kommen; aber die Schwierigkeit, hinreichend feuerfestes Material zum Bau der Oefen zu bekommen, ist Versuchen in dieser Richtung hinderlich. Das Fehlen von Phosphor und Schwefel in diesem Brennstoff ist ein großer Vortheil für metallurgische Zwecke. Der Preis des Astatki war 1884 in Baku $2^1/_2$ Mark pro Tonne, oder etwa 8 Mark pro Tonne zu Tsaritsin an der Wolga; es wird in Moskau stark verwendet und geht bis Stockholm und Teheran.

Fig. 53.

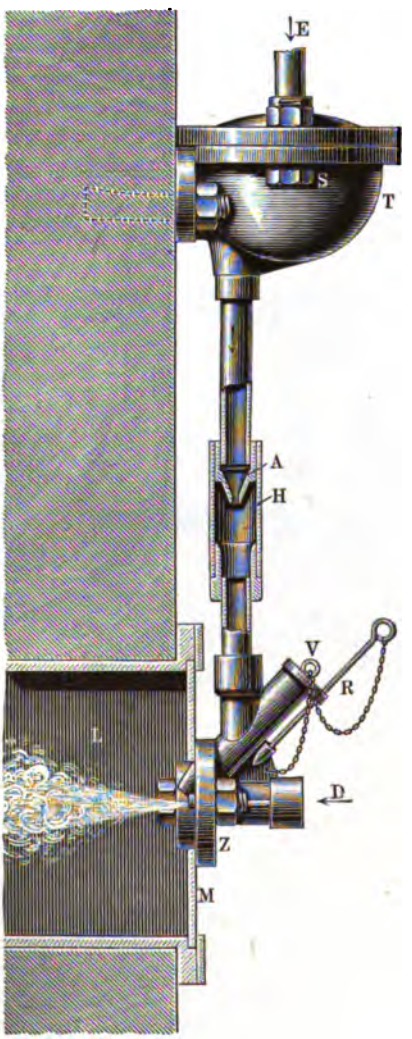


In Bezug auf die Verwendung dieses Brennstoffes für Dampfschiffe muß man die Raumersparniß für den Vorrath und die geringe Arbeit und Zeit für das Einnehmen im Hafen in Betracht ziehen. Bei den jetzigen Preisen für Steinkohlentheer wäre es vielleicht thunlich, denselben außerhalb der Gasfabriken in ähnlicher Weise wie das Astatki zu verwenden, in Fällen, wo die Erzeugung sehr großer Hitze oder Raumersparniß in erster Linie stehen.

Wir erwähnen schließlich Körting's Dampf-Zerstäubungsapparat (Dingl. Journ. **260**, 411), Fig. 54 (a. f. S.). Derselbe ist ganz aus Eisen, und daher sehr dauerhaft und billig (60 Mk.). Die specielle Art der Dampfzufuhr soll es hindern, daß irgend welcher Theer abtropft. Die Speisung mit Theer wird durch das mehr oder weniger ausgebohrte Mundstück *D* regulirt, das sich nicht leicht verstopft, da der Seiher *T* und das Sieb *S* die Verunreinigungen zurückhalten; auch kann man es leicht für gelegentliche Reinigung zugänglich machen, indem man die Kappe *H* hinaufschiebt. Der Zerstäuber selbst läßt sich jeden Augenblick mittelst der Nadel *R* nach Aufhebung des Deckels *V* reinigen. Der Dampfstrahl saugt Luft durch die Feuerbüchse *L* mit großer Energie, und die Schieber *M* dienen zur Regulirung derselben. Der Dampf tritt durch *D* ein, und die Schnelligkeit der Verbrennung wird durch das Dampfeinlaßventil regulirt. Der Theerbehälter wird auf den Retortenofen gestellt, so daß der Theer stets warm und dünnflüssig ist.

G. Horn (D. R.-P. Nr. 36403) wendet einen einfachen Apparat an, den man an den Angeln der Feuerthür aufhängen kann, so daß man ihn leicht einsetzen oder herausnehmen kann, wenn man von festem zu flüssigem Brennmaterial oder umgekehrt übergehen will.

Fig. 54.



Neuerdings hat Holden [1]), Director der großen Werkstätten der Great-Eastern-Bahn in Stratford bei London, das Verfahren der Heizung mit flüssigen Brennstoffen auch auf den Fettgastheer angepaßt und seine Construction bei den Betriebskesseln und einer Anzahl Locomotiven dieser Bahn mit großem Erfolge zur Anwendung gebracht.

Das Eigenthümliche des Holden'schen Systems besteht darin, daß auf dem Roste eine 7 bis 8 cm hohe Schicht von Kohle unterhalten wird, oberhalb deren der Theer oder das Theeröl oder ein Gemisch beider durch zwei Injectoren mit Düsenanordnung mittelst eines Dampfstrahles zerstäubt wird (Fig. 55), während ein zweiter, nahe der Düsenanordnung durch einen Ring austretender Dampfstrahl dazu dient, die erforderliche Verbrennungsluft in die Feuerbüchse überzureißen. Soll aus irgend einem Grunde nicht mit flüssigem Brennstoff geheizt werden, so kann ohne Weiteres die reine Kohlenfeuerung Platz greifen. Die einzige, an einer Locomotive für Theerfeuerung zu treffende Veränderung besteht darin, daß unterhalb der Feuerthür zwei Rohrstutzen von 152 mm Durchmesser durch den Wasserraum, die kupferne oder eiserne Feuerkastenhinterwand, eingezogen werden, durch die der Brennstoff in den Feuerraum einge-

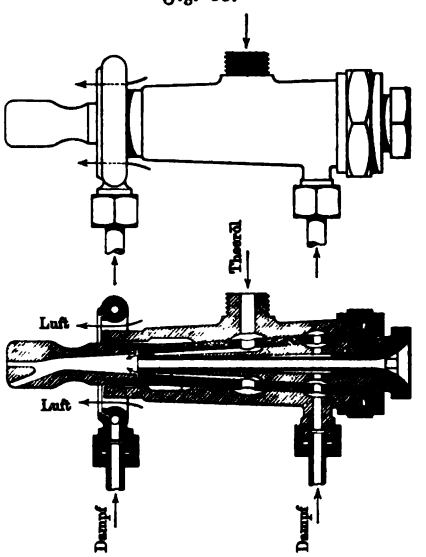
[1]) Troske, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1891, S. 496.

blasen wird. Die Anordnung dieser Stutzen und der Injectordüsen überhaupt ist aus den Figuren 55 und 56 ersichtlich.

Der Dampf für die Düsen wird dem Kesseldome entnommen und nicht weiter überhitzt. Die Dampfzuströmung zu den Düsen wird durch einen gemeinsamen, die zu den Ringen an der Mündung durch je einen besonderen Hahn geregelt. Um bei Frost das Brennmaterial anwärmen zu können, ist, wie in Fig. 56 (a. f. S.) gezeichnet, ein durch Hahn abstellbares Dampfrohr in den Behälter eingeführt. Sämmtliche Theerleitungen lassen sich behufs Reinigung bei etwaiger Verstopfung durch Dampf ausblasen.

Der größere Theil des Rostes wird mit Kreide oder Kalkstücken belegt, um nur wenig Luft von unten durch das feste Brennmaterial treten zu lassen. Es ist bei diesem Heizsysteme nur ein geringer Luftzug erforderlich, weshalb auch die Blasrohrmündungen erheblich erweitert werden können, so z. B. bei einer Locomotive von 432 mm Cylinderdurchmesser und 610 mm Kolbenhub von 133 auf 152 mm. Hierdurch werden nicht allein Verstopfungen sicherer vermieden, sondern es erwächst daraus auch der anderweitige Vortheil des geringeren Rückdruckes auf die Kolben und weniger Flugaschenbildung.

Fig. 55.



Die in Fig. 56 dargestellte Great-Eastern-Locomotive besitzt einen Theerbehälter von 0,95 cbm Fassungsraum; diese Menge (etwa 1030 kg) Theer genügt für etwa 300 km im Vorortsverkehr bei einer Zugstärke von 15 Wagen. Gleichzeitig werden hierbei 1280 kg Kohlen und 72 kg Kalk verbraucht, während bei gewöhnlicher Kohlenfeuerung nach Parallelversuchen ungefähr 2620 kg Kohlen erforderlich sind.

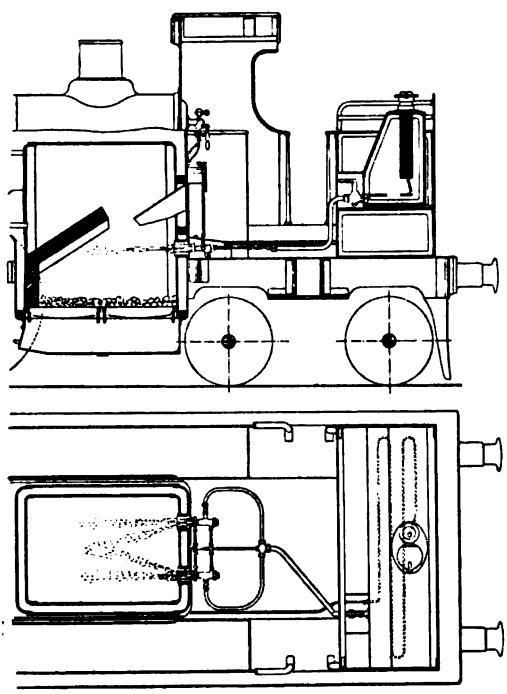
Wie die folgende Aufstellung zeigt, ist die Ersparniß bei Anwendung der Theerfeuerung gegenüber der Heizung mit Kohle allerdings nicht sehr beträchtlich. Die Tonne Kohle kostet 15 Mk., der flüssige Brennstoff — ein Gemisch aus $^2/_3$ Fettgastheer und $^1/_3$ Grünöl — 2,4 Pfg. pro Liter und der Kalk 5,50 Mk. pro Tonne. Allein die Vortheile liegen auf anderem Gebiete: die Verbrennung ist bei richtiger Luftzufuhr rauchlos, die Dampferzeugung kann jederzeit, z. B. bei Ruhepausen, durch Abstellung der Ventile unterbrochen und ebenso leicht wieder aufgenommen werden. Dabei ist das von den Düsen verursachte Geräusch kaum nennenswerth. Nach derselben Quelle wurden 1891 in Südrußland auf einer einzigen Strecke, der Grazi-Tsaritsin-Eisenbahn,

143 Locomotiven mit Rückständen der Petroleumdestillation geheizt. Die Anwendung dieses Principes steckt also keineswegs mehr in den Kinderschuhen.

Andere Apparate zur Heizung mit flüssigen Brennstoffen werden noch beschrieben von Busley[1]) (Engl. Pat. Nr. 5026, von 1887), Heyden[2]), Thomas, Mörth (D. R.-P. Nr. 40142) und Wrede (D. R.-P. Nr. 56339).

Großes Gewicht ist auf den Umstand zu legen, daß bei rohem (nicht filtrirtem) Theer die unvermeidlich kleinen Oeffnungen der Hähne ꝛc. sich leicht theilweise oder ganz verstopfen. Der Theer sollte also stets möglichst gut filtrirt werden, was auch seine großen Unannehmlichkeiten hat. Um diese zu vermeiden, bewirkt Livesey[3]) die Regulirung durch Einschaltung von mehr oder weniger großen Stücken eines Messingrohres von etwa 3 mm innerem Durchmesser zwischen dem mit beliebig großem Hahn versehenen Theerbehälter und dem Brenner. Die Reibung in dem engen Rohre bewirkt bei der Zähigkeit des Theers eine mit der Länge des Rohres im Verhältniß stehende Verlangsamung des Stromes, und damit die Regulirung des Ausflusses.

Fig. 56.



J. Smith verwendet zu diesem Zwecke drei Rohrlängen von 0,9, 1,35 und 1,8 m Länge (zu Spiralen aufgewunden), um damit den Wechseln in der Flüssigkeit des Theers und der Ofentemperatur Rechnung zu tragen; das Niveau des Theers in dem Speisebehälter soll 1,5 m über der Rohrschlange stehen. Verstopfungen sollen kaum vorkommen; der Strom ist ganz regelmäßig und bedarf keiner Ueberwachung.

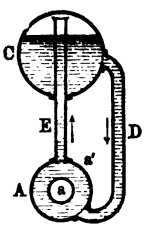
Auf andere Uebelstände, die dem Verfahren der Verbrennung flüssiger Brennstoffe noch anhaften sollen, macht A. Seigle[4]) aufmerksam und sucht

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1887, S. 989. — [2]) Chemical Trade Journ. 1887, p. 159. — [3]) Journ. of Gaslighting 1886, p. 159. — [4]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Masch.-Ind. 1895, S. 197.

dieselben durch ein ganz neues System der Anwendung flüssiger Brennstoffe zu Heizzwecken zu beseitigen.

Bis jetzt beruhen alle Apparate, so verschieden auch ihre Construction sein möge, mit wenigen Ausnahmen auf dem Grundsatze, daß die Flüssigkeit mit Hülfe von comprimirter Luft oder Dampf zerstäubt wird und so in dem Heizraum der Kessel zur Verbrennung gelangt. Bei dieser Anordnung ist es beinahe unerläßlich, daß dieser Raum mit feuerfestem Materiale ausgefüttert ist, um die Temperatur hinreichend hoch zu halten, weil sonst durch die unvollkommene Verbrennung der schweren Kohlenwasserstoffe zu viel Rauch entstehen würde. Auf diese Art erfolgt die Verbrennung in einem einzigen Feuerraume, dessen Größe oft sehr beschränkt ist und in welchem aus diesem Grunde eine sehr hohe Temperatur herrscht; auch entweichen mit den Verbrennungsproducten viele unzersetzten Stoffe, deren vollständige Verbrennung durch die zu große Menge Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf, welche mit entweichen, verhindert wird.

Fig. 57.



Zur Beseitigung dieser Uebelstände verzichtet Seigle auf die Anwendung nur eines einzigen Feuerraumes und dessen Ausmauerung mit feuerfesten Steinen. Bei seinem Systeme wird die von den flüssigen Brennstoffen erzeugte Flamme in mit Wasser umgebene Heizrohre getrieben, welche wie eine Reihe von Bunsen'schen Brennern wirken, in deren Inneren die Verbrennung anfängt und aufhört, so daß sie nur von nicht mehr brennbaren, farblosen Gasen verlassen werden, deren Hitze durch einen damit verbundenen Apparat vollständig ausgenutzt wird.

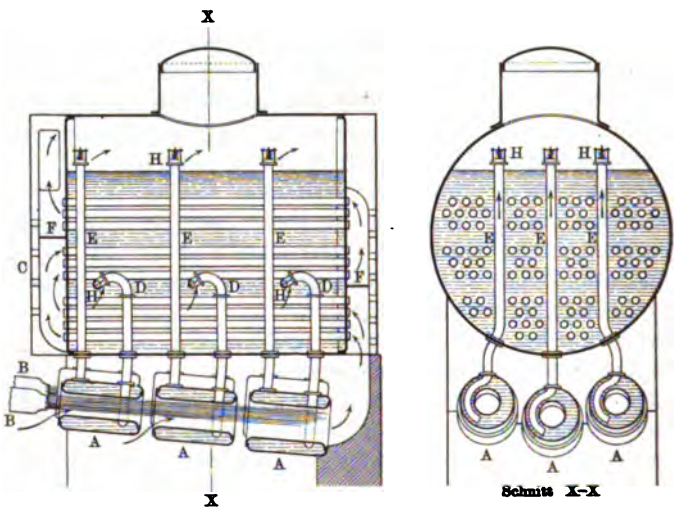
Wie Fig. 57 zeigt, wird jedes der Rohrstücke *A* aus zwei concentrisch in einander steckenden Cylindern *a a'* mit gemeinsamen Böden gebildet. Ueber diesen Rohrstücken befindet sich der Dampfsammler *C*, welcher auch das Speisewasser empfängt, das durch *D* nach dem unteren Theile von *A* geführt wird, während das Rohr *E* den Dampf in den oberen Raum von *C* entweichen läßt. Fig. 58 und 59 (a. f. S.) zeigen die Anwendung dieses Systems an einem Schiffskessel. Der Heizapparat besteht aus drei Reihen Verbrennungsröhren, deren jede aus ebenso viel Stücken *A* besteht, welche mit dem Hauptkessel durch die Speiseröhren *D* und die Dampfüberführungsröhren *E* verbunden sind.

Gegenüber dem ersten Rohrstücke jeder Reihe befindet sich ein Vergaser oder Zerstäuber *B*, welcher einen Strahl entzündeten Gases in das Innere treibt. Dieser geht in der Mitte durch die drei Rohrstücke, welche zu diesem Zwecke in derselben Achse liegen, wie der Injector selbst. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, werden die inneren Durchmesser der Rohrstücke *A* einer Reihe progressiv größer, so daß die Austrittsöffnung des ersten kleiner als die Eintrittsöffnung des zweiten u. s. w. ist; durch den zwischen je zwei Rohrstücken befindlichen freien Raum kann demnach die zur Verbrennung der Gase erforderliche Luft mitgerissen werden.

Die Intensität der Verbrennung kann so geregelt werden, daß dieselbe beim Austritt des Gasstromes aus dem letzten Rohrstücke ganz oder beinahe

vollendet ist. Die heißen Gase steigen in die Höhe und durchstreichen die Siederöhren des Kessels, wo sie durch die Scheidewände *F* in den Kammern *G* gezwungen werden, den durch die Pfeile vorgeschriebenen Weg zu machen. Ihre letzte Wärme geben sie an einen Speisewasservorwärmer ab und entweichen

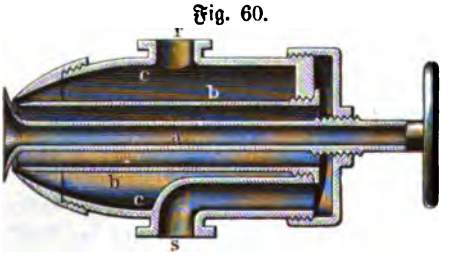
Fig. 58. Fig 59.



dann in die Luft, ohne daß ein Schornstein nöthig ist. Zur größeren Sicherheit sind die Röhren *D* und *E* mit Rückschlagventilen versehen, welche sich automatisch schließen, wenn an den Rohrstücken *A* eine größere Undichtigkeit eintreten sollte.

Das System Seigle gestattet die rasche Verbrennung großer Volumina von Gasen und Dämpfen selbst in langen und engen Röhren, wodurch stets relativ kalte Berührungsflächen geboten werden; die Verbrennung findet ganz vollständig und ohne jede Rauchentwickelung statt, was bei den bis jetzt üblichen Feuerungen noch nicht erreicht worden ist. Ein nicht geringer Vorzug dieses Systems ist auch, daß ein Schornstein dabei überflüssig ist.

Fig. 60.



Einen anderen Uebelstand der seither üblichen Apparatur sieht M. Kaempf[1]) in der Nothwendigkeit der Verwendung von Preßluft oder Dampf zum Zerstäuben der flüssigen, oft unreinen Brennstoffe. Bei seinem Verfahren ist dieser Uebelstand durch Benutzung eines Gases, welches durch Vergasen brennbarer Stoffe gewonnen wird und mitbrennt, beseitigt. Bei dem hierzu verwendeten, aus drei Röhren *abc* (Fig. 60) bestehenden Brenner

[1]) D. R.-P. Nr. 97 505.

gelangt der bei *r* eintretende flüssige Brennstoff an eine trompetenartige Erweiterung des centralen Luftzuführungsrohres *a* und wird hier durch den um dasselbe herumgeführten, bei *s* eintretenden, vergasten Brennstoff zerstäubt.

F. de Ferrari [1]), D. R.-P. 56 240, sucht die Anwendung von Streudüsen oder Zerstäubern und die damit verbundenen Unzuträglichkeiten durch einen Kastenrost zu umgehen, in welchem die Verbrennung analog der seither für feste Brennstoffe üblichen Art vor sich geht. Für flüssige Brennstoffe tritt an die Stelle des Rostes ein mit durchgehenden Canälen *a* versehener Kasten (Fig. 61), in welchem mittelst einer, bis zur Brennoberfläche heraufreichenden porösen Füllung (Asbest oder dergl.), das unter einem durchbrochenen Boden *b* stehende oder in durchlöcherten Röhren zufließende Brennmaterial dochtartig aufgesogen wird. Bei der Benutzung dieser Kastenroste für Flammrohrfeuerungen wird der Raum des Flammrohrs, in dessen unterem Theile die Kasten unter schrägen, durchbrochenen Platten beiderseits angeordnet sind, derart ausgenutzt, daß mittelst einer im Rostniveau gelegenen Abdeckplatte eine Luftkammer gebildet und oberhalb der Abdeckplatte durch eine gewölbte Platte ein vorwärts gehender Zug von dem oberen Flammrohrraum abgetrennt wird.

Fig. 61.

Ueber den verhältnißmäßigen Brennwerth von Steinkohlentheer (mit oder ohne Dampf) und Koks für Retortenheizung ist von F. G. Dexter ein Vortrag bei der 1886er Versammlung des „Gas-Instituts" in London gehalten worden [2]). Um Theer und Koks vergleichen zu können, classificirte Dexter die Theerbestandtheile nach ihren Siedepunkten in verschiedenen Zeitabschnitten der Destillation, und nahm dabei Durchschnittsformeln für die Kohlenwasserstoffe an. Dadurch kommt er zu folgender Tabelle:

Producte der Destillation	Durchschnittsformel	Gew.-Proc. vom Theer	Siedepunkte	Gehalt d. Einheit des Theers an C	Gehalt d. Einheit des Theers an H	Heizwerth in Calorien für C	Heizwerth in Calorien für H
Vorlauf	C_5H_{10}	3,0	bis 110°	0,0257	0,0043	200	148
Leichtöl	$C_{10}H_{14}$	7,0	110—210°	0,0611	0,0089	474	307
Mittelöl	$C_{12}H_{20}$	27,0	210—240°	0,2370	0,0330	1842	1145
Schweröl	$C_{14}H_{16}$	7,0	240—270° und darüber	0,0639	0,0061	497	210
Pech (56 Proc.) bestehend aus Oelen	$C_{16}H_{10}$	17,5	über 360°	0,1663	0,0078	1292	298
Kohlenstoff	C	27,5	—	0,2750	—	2137	—
Gase und Wasser . . .	—	11,0	—	—	—	—	—
	—	100,0	—	0,8290	0,0610	6642	2108
				0,89		8550	

[1]) Chem.-Ztg. 1891, S. 850. — [2]) Journ. Gas Lighting 1886, p. 1242.

Koks, wie er aus der Retorte gezogen und abgelöscht wird, enthält mindestens 25 Proc. Wasser (?), außerdem Asche und Schwefel. Zieht man nur 25 Proc. von dem Werthe des Koks ab, so erhält man für dessen Brennwerth $0{,}75 \times 7000 = 5250$ Calorien, also nur $^5/_8$ von dem des Theers.

Durch eine in ihren Elementen allerdings etwas zweifelhafte Berechnung der zu erzielenden nützlichen Temperaturen kommt Dexter sogar auf das Verhältniß $^1/_2$. Es ist wichtiger, zu constatiren, ob dieses Verhältniß mit der Praxis übereinstimmt. Der größere Heizwerth des Theers hängt wesentlich mit seiner flüssigen Form und der Leichtigkeit seiner Handhabung zusammen. Er kann in einer kleinen, gleichbleibenden Menge, und unter, die Mischung mit Luft viel mehr begünstigenden Umständen als Koks eingeführt werden. Mithin kann man mit weit weniger Luftüberschuß arbeiten, und die Abkühlung beim Einführen frischer Beschickung von Koks fällt bei Theer ganz fort. Die Anwendung von Dampf ist schädlich durch Verringerung der Temperatur im Ofen.

Von anderer Seite behandelt J. T. Lewes (ebend. S. 1247) dasselbe Thema. Er erwähnt, daß im Jahre 1883 der Werth des Theers 1,70 bis 3,30 Mk. auf 1 Tonne Kohle ausmachte, 1886 aber nur 0,33 bis 0,60 Mk. Folgende Zahlen zeigen den heutigen Werth des Theers für Destillation mit Zugrundelegung der geltenden Marktpreise, wobei zu bemerken ist, daß die beiden Fabriken, aus denen die Angaben stammen, den Proceß nicht gleich weit führten.

I. Producte aus einer 8 Tonnen haltenden Theerblase.

60 Gallonen Naphta à 9 d.				Pfd. St.	2.	5.	0.
60 „ Leichtöl à 3 d.				„ „	0.	15.	0.
500 „ Kreosotöl à $^3/_4$ d.				„ „	1.	11.	3.
1 Centner Rohanthracen.				„ „	1.	11.	8.
5 Tonnen Pech à 15 sh.				„ „	3.	15.	0.
Abzuziehen für Lohn	Pfd. St.	2.	0. 0.	Pfd. St.	9.	17.	11.
Kohlen	„ „	0.	6. 0.	„ „	2.	6.	0.
				Pfd. St.	7.	11.	11.

Also Werth von 1 Tonne Theer = 19 sh., abzüglich der Reparaturen, Amortisation, Generalkosten ꝛc.

II. Producte von 1 Tonne Theer.

5 Gallonen 50/90 Benzol zu 1 sh. 5 d.	Pfd. St.	0.	7.	1.
2 „ Naphta zu 9 d.	„ „	0.	1.	6.
5 „ Carbolsäure zu 1 sh. 8 d.	„ „	0.	8.	4.
50 „ Kreosotöl zu $^3/_4$ d.	„ „	0.	3.	$1^1/_2$.
30 Pfd. Rohanthracen, 36 Proc.	„ „	0.	8.	0.
2 Centner Naphtalin zu 3 sh.	„ „	0.	6.	0.
11 „ Pech zu 9 d.	„ „	0.	8.	3.
	Pfd. St.	2.	2.	$3^1/_2$.
Abzuziehen für Chemikalien, Kohlen und Arbeitslohn	„ „	0.	10.	6.
Werth von 1 Tonne Theer, abzüglich Reparaturen, Generalkosten ꝛc.	Pfd. St.	1.	12.	$9^1/_2$.

Selbst im zweiten Falle bleibt also für die Theerdestillation zur Zeit kein großer Gewinn. Wo unter 30000 Tonnen Kohle jährlich vergast werden, lohnt es sich nicht, den Theer zu destilliren. Andererseits zeigt Lewes, daß beim Heizen mit Theer zum theilweisen Ersatz von Koks eine erhebliche Ersparniß (1 bis beinahe 13 Mk. pro Ofen in 24 Stunden) gemacht wurde. Wenn man Koks zu 5 Mk. und Theer zu 7 Mk. pro Tonne verkaufen muß, bleibt sich der Werth gleich; aber meistens ist es jetzt (in London) gewinnbringender, Koks als Theer zu verkaufen.

Den öfters gemachten Angaben, wonach der Heizwerth des Theers auf das Doppelte von demjenigen der Kohlen oder Koks anzusetzen wäre, widersprechen die mit einem guten Galloway-Kessel angestellten Beobachtungen von L. T. Wright [1]), nach welchen das Verdampfungsverhältniß zwischen Koks aus Silkstone-Kohle und Gastheer nur wie 1 : 1,13 ist; bei Retortenfeuerung mit Dampfinjection stellte sich Koks zu Theer wie 1 : 1,17, bei bloßem Eintropfen des Theers wie 1 : 1,24 (also günstiger als beim Verstäuben mit Dampf).

Weitere Angaben macht Wright 1887 [2]) über seine vergleichenden Versuche mit der Dampferzeugung mittelst Theer und Kreosotöl gegenüber Kohle und Koks. Die Versuche, welche durch 46 Tage fortgesetzt wurden, gaben folgende Resultate:

	Wirkliche Verdampfung kg Dampf pro kg Brennstoff	Theoret. Verdampfung berechnet nach der Analyse	Wirkliche Verdampfung in Procenten der theoretischen
Nottingham obere harte Cannel .	8,78	12,27	71,56
Yorkshire Silkstone-Kohle . . .	10,01	14,24	70,30
Koks von Nottingham-Cannel . .	9,91	12,23	81,03
Silkstone-Gaskoks	11,15	13,83	80,62
Theer, eingeblasen mit Dampf . .	12,71	15,06	84,40
Kreosotöl, desgl.	13,35	16,78	79,56

Später gab er das Einblasen mit Dampf auf und führte eine einfache Speisevorrichtung ein, bestehend aus drei vor einen gewöhnlichen Koksrost schief vorgelegten Chamotteplatten mit dazwischen gelassenen Canälen, durch welche der Theer zugleich mit Luft eintritt und verbrennt. Der feste Kohlenstoff des Theers verbrennt dann weiter hinten auf dem Roste. Die Arbeit damit ist sehr leicht, und man braucht nur 2 mm Vacuum für den Zug, gegenüber 6 mm bei Koksfeuerung. Die Rauchgase zeigten, wenn schwarzer Rauch vermieden wurde, im Durchschnitt 12,9 Proc. CO_2.

Auch L. Körting [3]) zeigt den Ungrund der Behauptung, daß der Theer sein doppeltes Gewicht Koks ersetzen könne. Mit guter Gasfeuerung, wie zu München, braucht man nur 9,6 kg Koks zur Destillation von 100 kg Saarkohle, oder 12 kg für 100 kg westfälische Kohle. Da der Brennwerth nach Dulong's (allerdings ganz unrichtiger!) Formel im Verhältniß von 8660 W.-E. für Theer gegen 7270 W.-E. für Koks steht, so sollte man jene 9,6 bezw. 12 kg Koks

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 561. — [2]) Ibid. 1887, p. 36. — [3]) Journ. f. Gasbel. 1886, S. 543.

durch 8 bezw. 10 kg Theer ersetzen können. In Wien soll dies erreicht worden sein, aber Körting konnte nicht so weit kommen. Eine Hauptschwierigkeit ist die, daß man bei Theerfeuerung die Luftzufuhr nicht so nahe an der theoretischen Grenze halten kann, weil sonst zu leicht schwarzer Rauch entsteht. Auch kann man bei Theer nicht gut vorgewärmte Luft anwenden, weil man dann mit einer luftdicht verschlossenen Feuerthür arbeiten muß, somit die Flamme nicht beobachten kann und leicht zu viel verbrennt. Von allen Verbrennungsarten des Theers hält Körting die Zerstäubung durch Dampf mittelst eines Körting'schen Injectors (S. 262) für die beste; es gelang ihm auf diesem Wege, den Verbrauch an Theer in einem Sechs-Retortenofen von 20 auf 13½ kg zu verringern. In einem Acht-Retorten-Liegel-Ofen, der früher 12 kg Koks auf 100 Kohlen verbraucht hatte, erreichte er die Feuerung mit 11 kg Theer, bei einer Leistung von 6800 kg in 24 Stunden.

Böhm in Stuttgart verbraucht 200 kg Theer zusammen mit 480 kg Koks zur Heizung eines Sieben-Retortenofens in 24 Stunden; dies entspricht 15 bis 16 Thln. Brennmaterial auf 100 Thle. Kohlen.

Die neuesten Angaben von L. Körting[1]) über Theerverbrennung sind aus 130 deutschen und 25 ausländischen Gasanstalten entnommen. Die 130 deutschen besitzen eine Gesammtproduction von 65 833 Tonnen Theer, während Schilling's Statistik 828 deutsche Gasanstalten mit zusammen 97 266 Tonnen Theer angiebt. Von jenen 130 haben 44 mit einer Production von 43 078 Tonnen (also gerade die größeren) Theer verbrannt, und zwar im Jahre 1886: 11 434 Tonnen, also etwa 12 Proc. der gesammten Production der deutschen Gasanstalten. Nach der ihm von G. Livesey gegebenen Auskunft sollen in England fast alle Gasanstalten mehr oder weniger Theer verbrennen, im Ganzen etwa 20 Proc. der dortigen Gesammtproduction. [Diese Angabe ist jedenfalls stark übertrieben. Andere englische Fachmänner sprechen nur von 1 Proc.; Davis (Chemical Trade Journal 1887, p. 103) von 5 Proc.; augenscheinlich schwankt gerade in England das Quantum des verbrannten Theers je nach den Conjuncturen außerordentlich stark hin und her, doch bricht sich immer mehr die Ansicht Bahn, daß man unbedingt einen Theil des erzeugten Theers verbrennen müsse, um der Entwerthung desselben vorzubeugen, und daß man dies gegenüber den Preisen für Koks mit Vortheil thun könne. G. L.] Körting führt an, daß man durchweg den Heizwerth des Theers = 1,2- bis 1,6 mal demjenigen des Koks annehme, auch in Generatoröfen mit nur 12 Proc. Koksverbrauch[2]). Er führt dann eine Anzahl von neuen Theerverbrennungseinrichtungen an (mit Skizzen), in Bezug auf welche wir auf den Originalaufsatz verweisen müssen.

Die South Metropolitan Gas-Company in London soll durch Verbrennen ihres Theers denselben zu 1½ d. pro 1 Gallone verwerthen, während sie ihn nur zu ½ d. verkaufen könnte (?). Sie soll dabei den größeren Theil der sonst zur Anreicherung des Gases verwendeten Cannelkohle ersparen, indem sie das

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 882. — [2]) Letzteres wird auch von Schiele (Journ. f. Gasbel. 1887, S. 909) bestätigt.

Gas längere Zeit mit dem Theer in Berührung läßt, wobei derselbe das Benzol und andere lichtgebende Stoffe abgeben soll (unter Umständen kann auch das Umgekehrte eintreten [1]).

Auch Kraemer (a. a. O.) glaubt, daß in Deutschland weit mehr Theer als in England zur Verbrennung komme und hält die von Körting und Wright über seinen Heizwerth gemachten Angaben, also etwa 1,2 : 1 gegenüber Koks, für richtig. Doch hält er es für unverständig, gute gehaltreiche Theere in den Ofen zu schicken und schlägt vor, hierzu höchstens den Hydrauliktheer und den im späteren Stadium der Vergasung gewonnenen Theer, die von den werthvollen Substanzen sehr wenig enthalten, zu verwenden. (Letztere bieten gerade wegen ihres großen Kohlenstoffgehaltes auch für die Verbrennung Schwierigkeiten, welche aber doch wohl nicht unüberwindlich sein sollten; im Uebrigen erscheint uns Kraemer's Vorschlag ungemein rationell und als eine der besten praktischen Lösungen der Frage von der Verwendung des für die Destillation überflüssigen Theers.)

Bezüglich der Frage der Unterfeuerung des Theers steht Bueb (freundl. Privatmittheilung) auf dem Standpunkte, daß der Theer einen etwas höheren Brennwerth repräsentirt, als guter Gaskoks. Der Einführung der Theerverbrennung stehe aber die vorgängige gründliche Reinigung des Theers von festen Bestandtheilen, Naphtalinausscheidungen ꝛc. und die nicht gerade reinliche Manipulation entgegen; immerhin müßten sich die Gaswerke allmälig bei der riesig wachsenden Theerproduction der Kokereien mit dem Gedanken der Theerverbrennung vertraut machen. Einen festen Preis für den Brennwerth des Theers anzugeben, bezw. einen Minimalpreis für den Verkauf festzusetzen, sei nicht angängig, da diese immer vom Kohlenpreise abhängig sein werden.

Die Verbrennung von Theer als Kraftquelle, ähnlich der Wirkung von Ericson's Heißluftmaschine, ist Gegenstand einer Erfindung von James Hargreaves. Nach dem Chemical Trade Journal von 11. Juni 1887 gab eine Maschine mit einem Arbeitscylinder von 63 cm Durchmesser und 45 cm Hub eine Leistung von 29,7 indicirten Pferdestärken bei einem Verbrauche von 2 Gallonen (= 9 Liter) Theer in der Stunde. Die Leistung ist = 0,174, d. h. gleich derjenigen der besten Gas- oder Dampfmaschinen; aber statt 1000 Cubikfuß Gas, welche an vielen Orten 3 Mark kosten, braucht man nur 3 Gallonen Theer, die jetzt in England nur 25 Pfennig kosten. Es liegt auf der Hand, daß, wenn diese Erfindung sich bewähren sollte, sie von größter Bedeutung sein und jede Verlegenheit wegen Verwendung des von den Destillationen und für andere Zwecke nicht verlangten Theers beseitigen würde. Einstweilen stehen indessen weitere Nachrichten über diese Erfindung noch aus. Möglicher Weise dürfte eine Erfindung der allerneuesten Zeit, welche mit außerordentlich vielversprechenden Anfängen ins Leben getreten ist, der Diesel-Motor, berufen sein, diese Frage endgültig zu lösen.

---

[1]) Industries 1887, 3, 260.

Verwendung des Theers zur Conservirung von Holz, Stein, Eisen ꝛc.

Eine umfangreiche Verwendung fand von je der Theer zur Conservirung von Baumaterialien aller Art. Sowohl Steine, als Eisen, als Holz können durch Anstrich mit Steinkohlentheer längere Dauer erhalten und vor Einwirkung der Atmosphärilien geschützt werden.

Für Steine, Mauerwerk u. dergl., besonders, wo sie den Einflüssen von Säuredämpfen ausgesetzt sind, empfiehlt Kuhlmann[1]) dringend Anstrich mit heißem Steinkohlentheer. Es war damals auch sonst schon längst in chemischen Fabriken üblich, nicht nur die für Säurereservoirs, Salzsäurecondensationsthürme, Chlorentwickler u. s. w. bestimmten Steine in (etwas abgedampftem) Gastheer zu kochen, sondern auch das Mauerwerk der Oefen, sowie alles irgend den Säuredämpfen ausgesetzte Holz- und Eisenwerk damit anzustreichen, und selbst die Dachziegel damit zu tränken, und dies geschieht auch bis auf den heutigen Tag. Man hat in den Fabriken die Beobachtung gemacht, daß der Theer diese Objecte nicht nur bedeutend widerstandsfähiger gegen Feuchtigkeit, Säuren ꝛc., sondern auch die Steine viel härter, also mechanisch widerstandsfähiger macht. Die zum Bau von Säuretrögen ꝛc. benutzten Steine müssen z. B. von den Steinmetzen vollständig zugerichtet sein, ehe sie in die Theerpfanne kommen, weil sie nach dem Kochen darin den Meißel gar nicht mehr annehmen. Röhren von feuerfestem Thon, welche in rohem Zustande nicht einmal wasserdicht und äußerst zerbrechlich sind, werden nach dem Kochen in Theer säuredicht, hart und sehr wenig empfindlich gegen Temperaturwechsel. Es liegt aber gar kein Grund vor, die Anwendung des Theers in dieser Beziehung nur auf chemische Fabriken zu beschränken. Man hat gefunden, daß ein Ziegelpflaster um das Vielfache länger dauert, wenn man die Ziegel vorher mit heißem Theer tränkt. Auf diese Weise werden auch die so vielfach als Dachdeckmaterial in Anwendung kommenden Falzziegel, statt einer kostspieligen Glasur, viel besser und billiger wetterbeständig gemacht. Dies ist z. B. auf Lunge's Empfehlung in einer großen Ziegelei mit allem Erfolge geschehen, um schwarze Dachziegel herzustellen. Man muß jedoch beachten, daß ein bloßes Eintauchen in Theer keinen hinlänglich dauerhaften Ueberzug hervorbringt. Der Theer sollte mindestens auf 100° erhitzt sein, und die Ziegel, Dachsteine u. s. w. sollten einige Zeit darin liegen gelassen werden, bis man beim Zerbrechen eines Musters findet, daß der Theer ziemlich weit in das Innere eingedrungen ist. Man läßt dann die Ziegel einige Zeit lang trocknen, wobei sie auf passenden Rahmen von einander getrennt erhalten werden.

Heute ist das Schwarzfärben (Engobiren) der Dachfalzziegel ganz allgemein eingeführt. Man taucht die Ziegel noch heiß, wie sie aus dem Ofen kommen, in den erwärmten Theer; letzterer muß wasserfrei, darf aber seiner flüchtigen Bestandtheile nicht beraubt sein, da sonst die Ziegel zu schwer trocknen und

[1]) Compt. rend. 56, 1066, 1146; Wagner's Jahresber. 1830, S. 430.

lange schmierig bleiben. Ein präparirter Theer kann für diesen Zweck nicht verwendet werden. Ein anderes Verfahren zum Färben der Dachziegel, das sogenannte Blaudämpfen, werden wir im Capitel Schweröl kennen lernen.

Auch zu Anstrichen auf Metallen wird der Theer benutzt. Heiß aufgetragen bringt er einen glänzenden und dauerhaften schwarzen Ueberzug hervor, wie es z. B. die Grobschmiede häufig thun. Auch die gußeisernen Röhren der Gasleitungen werden meist durch einen solchen Ueberzug mit heißem Theer vor dem Rosten geschützt. Daß man dies in chemischen Fabriken regelmäßig thut, ist schon gesagt worden. In diesen Fällen thut es in der Regel keinen Schaden, daß der Theerlack dickflüssig ist und einen entsprechend dicken Ueberzug giebt. Will man einen dünnen, gleichmäßigen, dabei doch schön glänzenden und dauerhaften Ueberzug haben, so muß man statt des rohen Theers einen der im sechsten Capitel zu beschreibenden, aus Pech und Theerölen entsprechend zusammengesetzten Firnisse anwenden.

E. Campe[1]) macht darauf aufmerksam, daß man eiserne Gegenstände vor dem Anstreichen mit Theer erhitzen, oder wenn dies nicht angängig ist, nur sogenannten destillirten Theer verwenden soll, welcher von sauren Bestandtheilen (vermuthlich ist hier Ammoniakwasser gemeint!) befreit ist. Die rostbildenden Eigenschaften des Ammoniakwassers bei Gegenwart von Luft sind bekannt.

Eine Anstrichmasse für Eisen stellt die Actiengesellschaft für Asphaltirung und Dachbedeckung vorm. Johannes Jeserich[2]) her durch Vermischen von Fettgastheerproducten mit Goudron oder Schwefel (!). Die Masse soll gegenüber anderen ähnlichen Anstrichen gegen atmosphärische Einflüsse widerstandsfähiger und als Anstrich für Eisen wegen ihrer außerordentlichen Permeabilität besonders werthvoll sein, da sie leicht in Oeffnungen und Poren eindringt und den Rost lockert und loslöst.

Zum Conservirendes Holzes ist der Theer schon 1799 von Ph. Le Bon empfohlen worden. Hierzu eignet sich jedoch der Steinkohlentheer nicht so gut wie der Holztheer, der auch im Schiffsbau ausschließlich dazu gebraucht wird. Der Holztheer dringt nämlich bedeutend tiefer in die Poren des Holzes ein, überzieht das Ganze mit einer zusammenhängenden Schicht und wirkt nicht nur durch seinen Gehalt an Phenolen, sondern auch durch den an Paraffin conservirend. Dem Steinkohlentheer dagegen steht sein hoher Gehalt an freiem Kohlenstoff und an Naphtalin entgegen. Der erstere verhindert das Eindringen des Theers in die feineren Poren; das letztere läßt durch sein allmäliges Verdunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur Risse im Anstrich entstehen. Es wird sogar zuweilen behauptet, daß Steinkohlentheeranstrich die Kernfäule des Holzes befördere; doch scheint dies nicht sicher bewiesen zu sein; die vielfache Anwendung des Theers gerade in chemischen Fabriken würde einen solchen Uebelstand, der dort nicht bekannt ist, schon haben hervortreten lassen. Jedenfalls sind auch zu Holzanstrichen die künstlichen Theerfirnisse dem rohen Theer sehr vorzuziehen. Noch gründlicher soll ein Imprägniren des Holzes mit Theerdämpfen wirken, wofür Robbins

[1]) Zeitschr. f. landw. Gew. 1887, S. 76. — [2]) D. R.-P. 65239 vom Jahr 1871.

ein amerikanisches, v. Paradis ein österreichisches Patent erhielt [1]); doch ist dies mehr als zweifelhaft, wie wir in dem analogen Falle von Kreosotöl sehen werden. Ueberhaupt ist für Holzconservirung der Theer nie ein so gutes Mittel wie das in richtiger Weise angewendete Kreosotöl, worüber wir im achten Capitel handeln werden.

Als Surrogat für den Holztheer empfiehlt Rives [2]) speciell eine Mischung von Steinkohlentheer, Harz und Kalk. Als Schwefeltheer und Benzasphalt wird [3]) eine durch Kochen erhaltene Lösung von 2 Thln. Schwefel in 3 Thln. Steinkohlentheer zum Schutze von Holz, Eisen und Stein gegen Fäulniß, Rost und Verwitterung empfohlen. Aus ähnlichen Gemengen besteht der als Dachdeckungsmaterial verwendete Holzcement (vergl. Cap. 6).

Ein Gemenge von Theer mit dem gleichen Gewichte hydraulischen Kalkes, Portlandcement ꝛc. soll bei 70° flüssig sein und beim Erkalten einen weichen, geschmeidigen, gegen Säuredämpfe unempfindlichen Firniß geben, besonders gut für Holz unter Wasser, Wasserleitungsröhren und Dachziegel (Dreißig, D. R.-P. Nr. 10685, 13. Oct. 1879).

Wildhagen (D. R.-P. vom Jahre 1885) empfiehlt eine kalt anzuwendende Mischung von Holzstoff, Steinkohlentheer, Leim und Wasser.

Verwendung des Steinkohlentheers zur Dachpappenfabrikation [4]).

Die Dachpappe (Steinpappe, Asphaltpappe) ist keine Erfindung der Neuzeit. Sie wurde bereits im vorigen Jahrhundert in Schweden durch den Admiralitätsrath Faxa [5]) eingeführt und auch schon im Jahre 1791 durch Michael Kag [6]) in Mühldorf am Inn hergestellt. Faxa nahm ursprünglich Papptafeln, bekleidete damit die einzudeckende Dachfläche und versah dieselbe nachher mit einem Anstrich von Schiffstheer. Vortheilhafter arbeitete schon Kag, welcher die Pappen vor der Verwendung mit Oelfirniß tränkte und darauf mit Staubmehl bestreute; somit scheint er das erste fertige Fabrikat in den Handel gebracht zu haben.

Sehr bald lernte man den theuren Schiffstheer oder Oelfirniß durch den damals noch werthlosen Steinkohlentheer ersetzen, und wir haben bereits im zweiten Capitel kennen gelernt, daß diese Verwendungsart des Theers überhaupt mit die erste war. In Deutschland scheint die Dachpappe besonders durch die Bemühungen des Geh. Oberbauraths Gilly festen Fuß gefaßt zu haben, ihre Herstellung verfiel aber in Folge der kriegerischen Wirren zu Anfang dieses Jahrhunderts der Vergessenheit. Erst mit Anbruch der vierziger Jahre wurde die Fabrikation wieder aufgegriffen, wie es scheint zunächst von Büsscher [7])

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1871, S. 848. — [2]) Dingl. Journ. 157, 317; Wagner's Jahresber. 1860, S. 554. — [3]) Ibid. — [4]) Luhmann, Die Fabrikation der Dachpappe und der Anstrichmasse. Wien, Pest, Leipzig, Hartleben's Verlag. — [5]) Ibid., S. 1. — [6]) Nach einer Notiz im „Leipziger Tagebl." 1891, Nr. 214, 1. Beilage. — [7]) Mittheilungen über die wasserdichten Baumaterialien der Fabrik von Büsscher und Hoffmann, Eberswalde. Halle a. S. 1877.

in Neustadt-Eberswalde und fast gleichzeitig von Gebrüder Ebert dortselbst und C. F. Weber (1845) in Leipzig, denen sich bald eine ganze Reihe anderer Firmen anschlossen. Heute bildet die Fabrikation der Dachpappe einen weit verbreiteten, mächtigen Industriezweig, dessen Bedarf an Steinkohlentheer einen nicht unwesentlichen Einfluß auf den Preis dieses Rohmaterials ausübt. In umfangreichen Fabrikanlagen wird dieses Material heute hergestellt, von denen manche der größeren namentlich bis gegen 200 000 Ctr. Theer im Jahre verarbeiten.

Dieser Aufschwung wäre natürlich nicht möglich gewesen, wenn das, sowohl für die Fabrikation als auch für die Verwendung unpraktische Verfahren der Herstellung der Dachpappe in einzelnen Tafeln beibehalten worden wäre. Es ist namentlich dem Umstande, daß die erste Herstellung der Dachpappe von Papier- bezw. Pappenfabriken in die Hand genommen worden ist, zu verdanken, daß das Rohmaterial, anstatt durch einfache Schöpfarbeit in quadratischen Tafeln, sehr bald nach Art der Maschinenpapierfabrikation in Rollen von beliebiger Länge und in der Regel 1 m Breite hergestellt worden ist. Nunmehr erst konnte auch die Erzeugung der Dachpappe sich aus einer einfachen Manufactur zu einer wohlausgebildeten Fabrikation entwickeln; auch war es jetzt erst möglich, die Eindeckung der Dächer mit Dachpappe in Folge Wegfalles der vielen Verbindungs- und Befestigungsstellen so vortheilhaft zu gestalten, daß ein derartig ausgeführtes Dach auch den höchsten Anforderungen entsprach und zwar sowohl in Bezug auf Dauerhaftigkeit, als auch Einfachheit und Billigkeit der Herstellung. Und dieser letztere Umstand hat nicht zum Wenigsten zu der ungeheuren Entwickelung dieses Industriezweiges beigetragen.

Heute wird sämmtliche Dachpappe nur aus Maschinenpappe in Rollen hergestellt. Diese Pappe, zu der nur reine Wollfaser verwendet werden sollte, wird von den Fabriken, welche sie herstellen, in Rollen von 1 m Breite geliefert, die durch Lochung auf 10, 15 oder 20 m Länge abgetheilt sind. Der zur Imprägnirung zu verwendende Theer muß reiner Steinkohlentheer sein, welchem seine wässerigen Bestandtheile vorher entzogen worden sind. Früher wurde dies durch Abdampfen derselben in offenen Pfannen erreicht; heute wird der Rohtheer überall durch eine Destillation bis zum Verschwinden des Wassers im Destillate entwässert und dabei noch das früher in die Luft entweichende Rohbenzol gewonnen. Der Theer, wie er bei dieser Destillation entfällt, sogen. „destillirter Theer“, ist direct zur Dachpappenfabrikation verwendbar. Ein sehr unvollkommenes Surrogat dafür ist der sogen. „präparirte Theer“, ein durch Verdünnen mit Schweröl wieder belebtes Steinkohlentheerpech. Während eine mit destillirtem Theer hergestellte Dachpappe schon nach kurzem Lager soweit austrocknet, daß sie fest und „griffig“ wird, bleibt eine aus präparirtem Theer hergestellte Dachpappe lange Zeit sehr weich und lappig und läßt sich in Folge dessen schlecht verarbeiten, da sie viel weniger widerstandsfähig ist und den Arbeitern unter der Hand einreißt. Dagegen eignet sich der präparirte Theer wieder besser zum Conserviren der Pappdächer, als sogen. „Dachlack“, zum Anstreichen derselben, da er keine leicht flüchtigen Bestandtheile mehr enthält

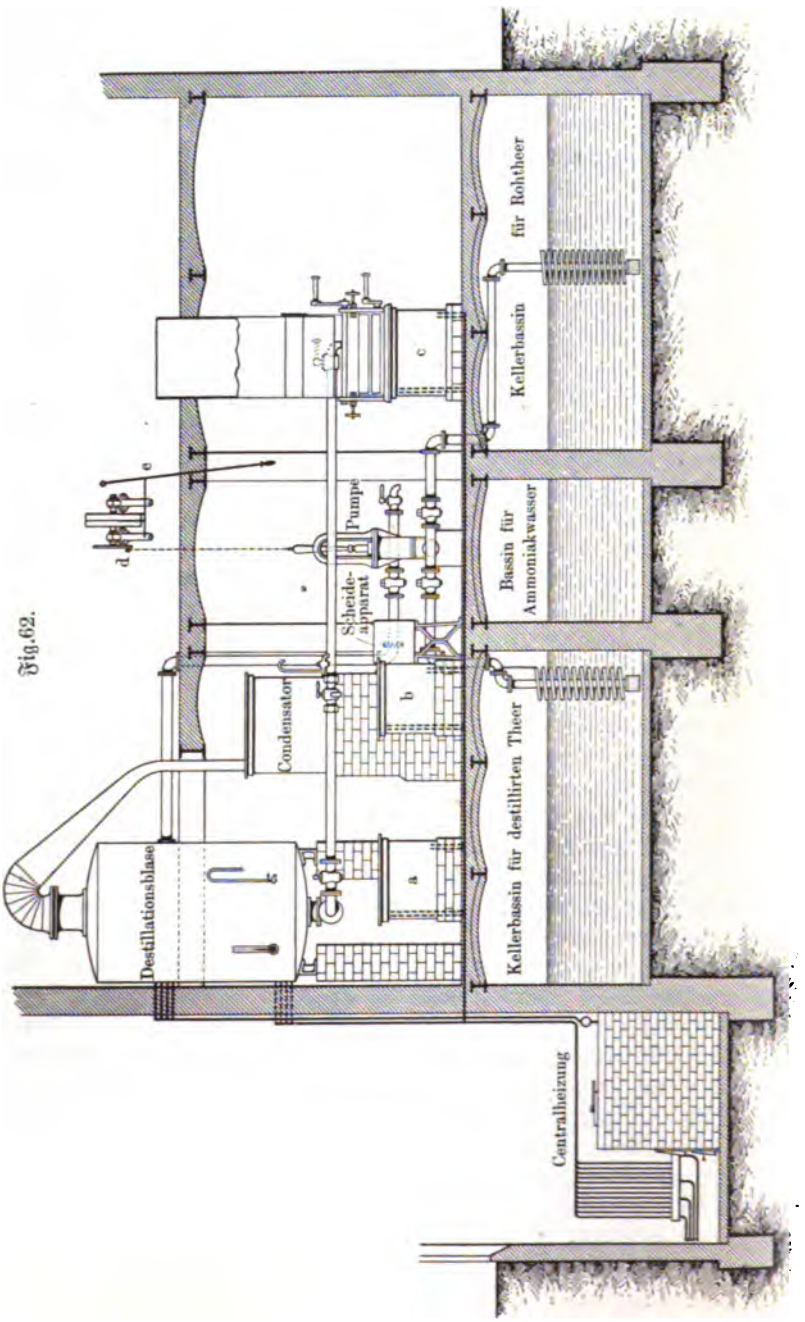

Destillationsblase
Condensator
Scheide-
apparat
Pumpe
Kellerbassin für destillirten Theer
Bassin für
Ammoniakwasser
Kellerbassin
für Rohtheer
Centralheizung
a
b
c
d
e
g

Fig. 62.

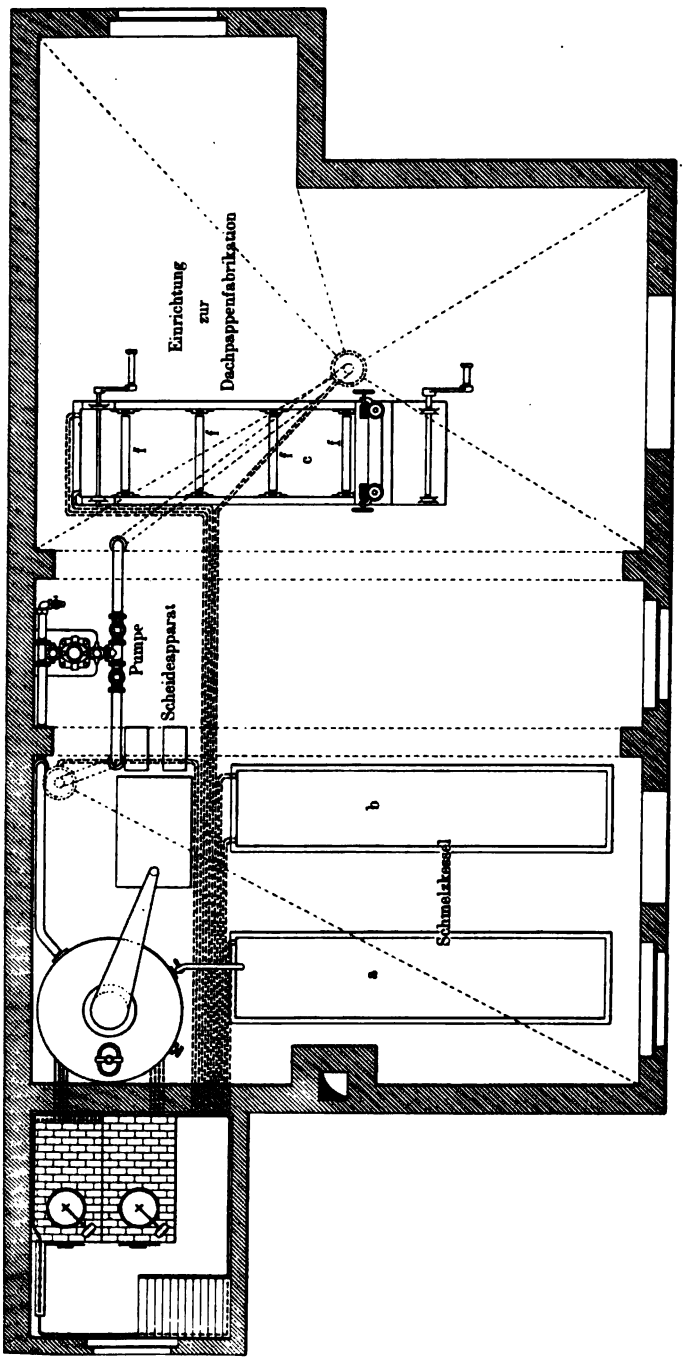

Einrichtung
zur
Dachpappenfabrikation
Pumpe
Scheideapparat
Schmelzkessel
a
b
c
f

Fig. 63.

und daher das Pappdach auch länger geschmeidig und elastisch erhält. Andere billige Theere, wie Braunkohlentheer, Oelgastheer und Buchenholztheer, eignen sich als solche nicht zur Herstellung von Dachpappe, können aber durch Vermischen mit Steinkohlentheer oder Steinkohlentheerpech brauchbar gemacht werden.

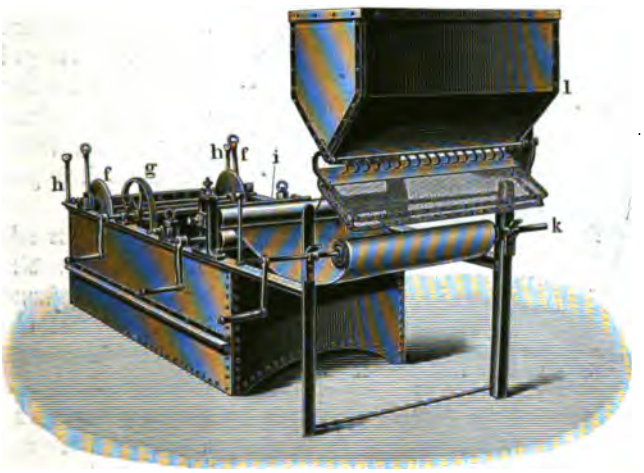
Die Einrichtung zur Fabrikation von Dachpappe ist sehr einfacher Natur. Wir übergehen die Beschreibung der unvollkommenen, älteren Vorrichtungen, welche selbst heute noch in manchen Fabriken in Anwendung sind und geben in vorstehenden Abbildungen (Fig. 62 u. 63) die schematische Anordnung einer modernen Anlage zur Fabrikation von Dachpappe, wie solche von der Firma Wilh. Lückau in Hamburg ausgeführt werden. Die projectirte Anlage ist ausschließlich zur Dachpappenfabrikation bestimmt; will man diese mit einer completen Theerdestillationsanlage verbinden, so wird natürlich die hier vorgesehene Blase zum Entwässern des Theers überflüssig.

Wie aus Fig. 62 u. 63 ersichtlich ist, ist die Destillationsblase für Steinkohlentheer so aufgestellt, daß ihr entwässerter Inhalt sowohl in die beiden Schmelzkessel *a* und *b*, als auch in die Imprägnirpfanne *c* oder endlich in das Kellerbassin für destillirten Theer abgelassen werden kann. Die Heizung der Blase, sowie sämmtlicher Apparate erfolgt mit Dampf durch eine neben dem Fabrikationsgebäude aufgestellte Centralheizung. Das Füllen der Blase aus dem gleichfalls unter dem Gebäude liegenden Reservoir für Rohtheer geschieht durch eine, mittelst Vorgelege *d*, durch Ausrücker *e* in Thätigkeit zu setzende Plungerpumpe, welche gleichzeitig auch zum Herbeischaffen des destillirten Theers aus dem Kellerbassin dient. Ein zwischen den beiden Bassins für Roh- und destillirten Theer liegender cementirter Kellerraum ist für Aufnahme des bei der Destillation entfallenden Ammoniakwassers bestimmt, während das gleichzeitig übergehende Rohbenzol aus den Scheideapparaten direct nach den zu seiner Lagerung bestimmten, geschlossenen, schmiedeeisernen Reservoirs fließt. Um auch bei anhaltender Kälte, welche namentlich den destillirten Theer stark verdickt, ein gutes Functioniren der Pumpe zu ermöglichen, sind die Saugrohre derselben sowohl im Bassin für diesen, als auch in jenem für Rohtheer, soweit sie in die Theerschicht reichen, mit Heizschlangen umgeben, welche den Theer dünnflüssig halten.

Die Schmelzkessel *a* und *b* dienen zur Herstellung der bei der Eindeckung mit Dachpappe nöthigen Klebemasse, Holzcement ꝛc., während die Fabrikation der Dachpappe in der Imprägnirpfanne *c* erfolgt. Diese besteht aus einem schmiedeeisernen Kasten von 1,20 m Breite, 4 m Länge und 0,80 m Tiefe, in deren Inneren eine Anzahl herausnehmbarer Spulen *f* zur Aufnahme der Rohpappe untergebracht sind. Diese Spulen tragen auf der einen Seite ein Zahnrad, in welches ein anderes, von Spule zu Spule versetzbares Zahnrad *g* mit Handkurbel (s. Fig. 64) eingreift. Auf diese Weise ist es ermöglicht, von einer, auf den Ständern *hh* liegenden Rolle Rohpappe sämmtliche Spulen der Reihe nach mit Rohpappe zu beschicken. Die Imprägnirpfanne ist soweit mit Theer gefüllt, daß jedenfalls die Spulen mit Rohpappe gänzlich davon bedeckt sind. Die Temperatur des Theers soll mindestens 95 bis 100° betragen, weil sonst die Pappe zu wenig saugt und auf der Oberfläche leicht schmierig wird.

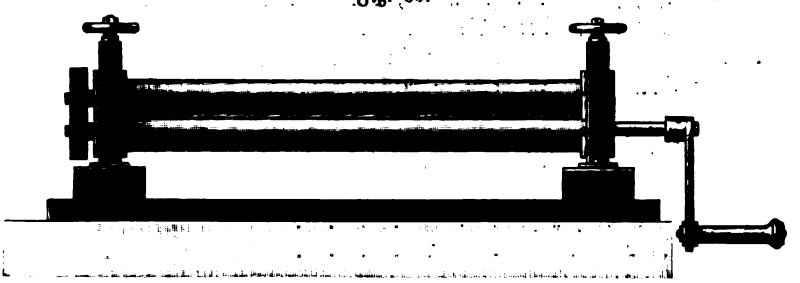
Von den Spulen gelangt die getheerte Pappe zwischen ein Walzenpaar *i* welche durch Zahnräder sich gegenseitig antreiben und durch Stellschrauben enger oder weiter gestellt werden können, wie dies aus der nachfolgenden Detailzeichnung ersichtlich ist (Fig. 65).

Fig. 64.



Diese eisernen und mit Filz überkleideten Walzen werden gleichfalls durch eine Handkurbel in Bewegung gesetzt und dienen einestheils dazu, die Pappe aus dem Theerbade herauszudrehen (daher werden sie bisweilen Ausdrehwalzen genannt), anderentheils um den überflüssigen Theer von derselben abzustreichen und heißen daher Abstreichwalzen. In kurzer Entfernung von der Imprägnirpfanne ist auf einem freistehenden Bock (s. Fig. 64) eine andere hölzerne Walze *k*

Fig. 65.



mit Handkurbel befestigt, auf welcher die imprägnirte Pappe, nachdem sie vorher mit Sand bestreut worden ist, aufgewickelt wird, die sogen. Wickelwalze. Diese besteht aus zwei der Länge nach schräg auf einander passenden Hälften, damit die fertige Dachpappe nach dem Wickeln durch einfaches Auseinanderziehen der beiden Hälften freigelegt werden kann.

Die Besandung der getheerten Pappe erfolgt zwischen den Abstreichwalzen und der Wickelwalze durch den selbstthätigen Sandstreuapparat *l*, der in Fig. 66 im Detail dargestellt ist. Derselbe besteht aus dem Sandkasten *a*, dem Zertheiler *b* und dem Sieb *c*. Durch eine Vorrichtung *d* kann der Sandauslauf beliebig regulirt oder ganz abgestellt werden. Derartige Streuapparate ermöglichen eine sehr gleichmäßige Besandung der Dachpappe, bei welcher ein Zusammenkleben der getheerten Flächen durch Unachtsamkeit so gut wie ausgeschlossen ist.

Fig. 66.

Bei der hier beschriebenen Anlage erfolgt die Heizung der Imprägnirpfannen mittelst Dampfes. Wo dieser fehlt, kann die Pfanne natürlich auch eingemauert und mit directer Feuerung versehen werden, allerdings nur unter Vergrößerung der Feuersgefahr. Um diese zu umgehen und die Verflüchtigung leichter siedender Theerbestandtheile zu verhüten, hat man vorgeschlagen, den Proceß der Imprägnirung der Rohpappe in geschlossenen Gefäßen vorzunehmen. Aus dem Gesagten ist wohl ersichtlich, daß eine derartige Ausführung nicht möglich ist. Wie man sieht, geschieht der gesammte Betrieb der Theerpfannen durch Menschenkraft; es hat an Versuchen nicht gefehlt, statt dieser die billigere Maschinenkraft zu verwenden. Allein sämmtliche dahin zielenden Versuche sind an der geringen Widerstandsfähigkeit der ungeleimten, durch die Imprägnirung noch weiter gelockerten Pappe gescheitert; die geringste Störung im Gange des Apparates hat bei Maschinenbetrieb unbedingt ein Zerreißen der Pappe zur Folge, was sich beim Handbetrieb mit einiger Aufmerksamkeit des Arbeiters sicher umgehen läßt.

Die zur Fabrikation der Dachpappe gebräuchliche Rohpappe wird in verschiedenen Stärken geliefert; die üblichen Stärken sind:

60er	Rohpappe	. . . . .	60 qm	= 50 kg
75er	„	. . . . .	75 „	= 50 „
90er	„	. . . . .	90 „	= 50 „
120er	„	. . . . .	120 „	= 50 „
150er	„	. . . . .	150 „	= 50 „
200er	„	. . . . .	200 „	= 50 „

Der zu verwendende Sand muß scharf, d. h. nicht zu feinkörnig und absolut lehmfrei sein; am besten eignet sich guter Flußsand. Er wird vorher

durch Ausbreiten oder auf Darren getrocknet und mit Hülfe eines Siebcylinders sortirt. Wo es an gutem Sande fehlt, verwendet man häufig auch gesiebtes Koksklein, Schlacke oder dergl. Für manche Zwecke eignet sich zur Bestreuung auch Sägemehl, welches außerdem den Vortheil großer Leichtigkeit bietet, was bezüglich der Fracht auf weite Entfernungen auch finanziell von Vortheil ist. In manchen Fällen, namentlich zur Herstellung doppellagiger geklebter Pappdächer wird die Dachpappe auch einseitig bestreut (Klebepappe) oder gänzlich unbesandet (Lederpappe) verlangt; hier muß man die Abstreichwalzen so eng stellen, daß möglichst wenig Theer auf der Oberfläche der Pappe haften bleibt.

Die Dachpappe dient hauptsächlich als Bedachungsmaterial und zwar sowohl für sich allein (Pappdächer, Holzcementdächer), als auch in Verbindung mit Schiefer oder Ziegel als Unterlage, bei welcher sie das Eindringen von Schnee und Ruß in die Bodenräume verhindert; auch zum Bekleiden von Bretterwänden und isolirten, im Freien liegenden Leitungen aller Art wird sie häufig verwendet. Als Isolirschicht gegen aufsteigende Bodenfeuchtigkeit bei Fundamentmauerwerk findet sie in der Bauindustrie eine steigende Anwendung als sogenannte Isolirpappe. Zu diesem Zwecke verwendet man natürlich nur stärkste Rohpappe, präparirt die Imprägnirmasse möglichst dickflüssig, stellt die Abstreichwalzen der Imprägnirpfanne so weit als angängig und bestreut statt mit scharfem Sand mit grobem, gleichmäßigem Kies von Erbsengröße. Diese Art der Isolirung von Grundmauern ist weit vortheilhafter, als die früher übliche mit einer Lage Gußasphalt, weil die dick mit Theer vollgesogene Pappe beim Senken einzelner Theile des Mauerwerkes (in Folge schlechten Baugrundes) nicht bricht, sondern sich dehnt und sich dabei ganz den veränderten Verhältnissen anpaßt, während der Gußasphalt in solchen Fällen Sprünge bekommt, durch welche die Bodenfeuchtigkeit nach wie vor aufsteigen kann.

Verschiedene Patente der neueren Zeit auf Fabrikation von Dachpappe laufen darauf hinaus, die Theerung der Pappe schon in der Masse, im Holländer vorzunehmen. Inwieweit diese Verfahren Vortheile bieten, ist nicht bekannt geworden.

Wir führen folgende an:

Josef Otto, Verbesserungen in der Herstellung von Dachpappe; D. R.-P. Nr. 3141.

A. Siebel, Verfahren zur Herstellung von Metall-, Dach- und Wandpappe (Universalpappe); D. R.-P. Nr. 43 349.

Jacobius und Söhne, Verfahren zum Tränken von Filz und dergl. mit Theer; D. R.-P. Nr. 54 224.

E. Kanert, Verfahren zur Herstellung eines Gewebes mit Webkette von Metalldraht und Einschlag von mit Faserstoffen umsponnenem Metalldraht und Fabrikation von Dachpappe daraus; D. R.-P. Nr. 91 809.

A. W. Andernach, Verfahren zur Herstellung von Dachpappe; D. R.-P. Nr. 92 309.

St. Mattar, Verfahren zur Herstellung von Dachpappe; D. R.-P. A., M. 14299/8, 1897.

C. von Wangenheim, D. R.-P. Nr. 78 047, fertigt nicht erst Dachpappe zur Eindeckung der Dächer, sondern mischt Torfmull mit heißem Theer,

welchem Klebstoffe, wie Harz, Gummi, Pech u. dergl., beigemengt sind und trägt diese Mischung in einer Schicht von 2 bis 3 cm auf die Dächer auf, worauf die Oberfläche mit einer Walze ꝛc. geglättet und mit Kies bestreut wird.

Einen Dachpappenanstrich (Dachlack) stellt B. Roedelius[1]), D. R.-P. Nr. 64680, durch inniges Mischen von

25	Thln.	abdestillirtem Steinkohlentheer,
18	„	Holztheer,
15	„	Kieselsäure,
10	„	Magnesia,
6	„	Leinöl,
6	„	Anthracenöl,
8	„	Eisenoxyd,
8	„	Bleioxyd,
4	„	kieselsaurem Natron,

bei ungefähr 100° bis zur Erzielung einer gleichmäßigen, syrupartigen Masse her. Beim Erhitzen soll sich einerseits das Bleioxyd mit dem Glycerid des Leinöles zu einem Körper von der Zusammensetzung $Pb(C_{18}H_{32}O_2)_2$ vereinigen und andererseits das Eisenoxyd und die Magnesia sich mit der Kieselsäure zu einem Silicat von der Formel $(Fe.Mg)_2SiO_4$ verbinden. Das Bleiglycerat soll der Masse die Sprödigkeit nehmen; es sollen sich auch noch andere Verbindungen bilden, welchen jedoch kein wesentlicher Einfluß auf die Eigenschaften der Masse zukommt. Der Anstrich soll sich, dünn aufgetragen, innerhalb 12 Stunden in einen plastischen Cement von guttaperchaartiger Beschaffenheit verwandeln, der außerordentlich wetterbeständig ist.

Es erscheint unnöthig, darauf hinzuweisen, daß sich, außer der Umsetzung zwischen Bleioxyd und Leinöl, wohl keiner der angeführten chemischen Processe bei der Herstellung der Masse vollzieht.

Einen hellen Dachpappenanstrich, welcher sich hauptsächlich für Räume eignet, die wegen der Feuersicherheit im Sommer kühl gehalten werden sollen, stellt H. Gentzen[2]), D. R.-P. Nr. 70852, dadurch her, daß er Harz, fettes Oel, Steinkohlentheeröle und ein Gemisch der Schwefelverbindungen von Baryum und Zink mischt, welches bei der Herstellung von Blanc fixe und dergl. als Nebenproduct gewonnen, oder aus Schwerspath durch Glühen mit Kohle und darauf folgende Zersetzung des Schwefelbaryums durch Glühen mit Zinksulfat in Retorten oder Flammöfen erhalten wird. Das wesentlich aus Schwefelbaryum und Schwerspath bestehende Product enthält etwa 12 bis 16 Proc. Schwefelzink, wird feinst gemahlen in das heiße Gemenge von Oel, Steinkohlentheerölen und aufgelöstem Harz eingetragen und die zu schützenden Dächer und dergl. heiß damit gestrichen. Behufs Aufbewahrung wird die erkaltete Masse in Stücke zerschlagen und gemahlen. Der Anstrich läuft im Sommer bei großer Hitze von den Dächern nicht ab und wird im Winter nicht brüchig und spröde.

---

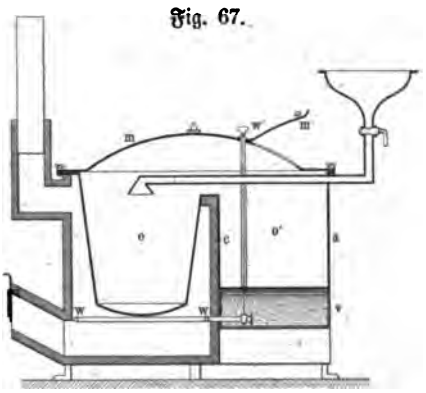
[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 720. — [2]) Ibid. 1893, S. 623.

C. Richard, D. R.-P. Nr. 73122, benutzt zum Anstrich der Pappdächer eine Lösung von harzsaurer Thonerde in entwässertem und von den leicht entzündlichen Oelen befreiten Steinkohlentheer. Zur Herstellung derselben wird Theer bis auf 20° Bé. abgedampft und mit harzsaurer Thonerde, welche aus Thon und harzsaurem Natron (sic!) hergestellt wird, so lange versetzt und gekocht, bis er ungefähr die Consistenz von weichem Pech besitzt. Der so hergestellte Dachcement ist von großer Wetterbeständigkeit und Klebekraft und in Folge seines hohen Gehaltes an harzsaurem Metall so gut wie feuersicher.

Bunte, schnelltrocknende und nicht ablaufende Dachpappenanstriche stellt A. Wolfahrt, D. R.-P. A., W. Nr. 4169/22, aus Benzollacken, hauptsächlich in den Farben Roth, Grün, Braun, Gelb, Bronze, Blau, Grau und Schwarz her. Sie eignen sich auch zum Anstreichen anderer Dächer und Gegenstände.

Ein Verfahren zur Herstellung eines für Dachtheerzwecke in Qualität verbesserten Theers durch Ausscheidung des im Theer enthaltenen Wassers und Pechs unter Anwendung eines hierzu construirten feuersicheren Theerkochapparates hat E. Sommer[1]) zum Patent angemeldet.

Fig. 67.



In dem mit *o* bezeichneten Kessel (Fig. 67) wird der Theer durch fortwährendes Kochen wasserfrei gemacht, hierauf durch Ueberhitzung von Kessel *o* in den Kessel *o'* übergetrieben, so daß sich die leichteren Theertheile im Kessel *o* ansammeln, von wo sie durch einen an demselben angebrachten Hahn zum Verbrauche abgelassen werden, während die schwereren Theile (Pech) größtentheils in dem Kochkessel *o* zurückbleiben, von wo sie ebenfalls durch einen Hahn abgelassen werden.

Um den siedenden Theer ohne Feuersgefahr vom Kessel *o* in den Kessel *o'* übertreiben zu können, ist der Kochkessel *o* mit der feuersicheren doppelten Wand *c* umgeben, die das Erhitzen der äußeren Kesselwände ausschließt.

Beide Kessel *o* und *o'* stehen an ihrem oberen Rande durch eine weite Oeffnung in Verbindung, in welcher sich ein akustischer Signalapparat befindet, der durch geeignete elektrische oder mechanische Vorrichtung in dem Momente, wo ein Uebersteigen der Theermassen stattfindet, von außen hörbar anschlägt. Unterhalb des Kessels *o* ist endlich noch eine ringförmige Brause *ww* angebracht, welche durch das Wasserreservoir *v* gespeist wird und durch eine von außen bethätigte Vorrichtung *w'* momentan in Thätigkeit versetzt werden kann.

Der Apparat stellt sonach einen Destillationsapparat in seiner rohesten Form vor. Es ist nicht ersichtlich, wo das ausgetriebene Wasser bleibt; vermuthlich soll es später von den Oelen durch Abziehen getrennt werden.

---

[1]) D. R.-P. A., S. Nr. 10327/22.

Verwendung des Steinkohlentheers zur Rußfabrikation.

Auch dieser Industrie wurde mit dem Auftreten des Steinkohlentheers ein willkommener Ersatz für das frühere, theils theuere, theils wenig ausgiebige Rohmaterial geboten, dessen sie sich gleich von Anfang an erfolgreich bediente. Früher war man ausschließlich auf das theure Harz, oder harzreiches Holz (daher die Bezeichnung Kienruß) angewiesen; den Berichten älterer Autoren über das Brennen von Ruß aus Steinkohle dürfte wohl kaum eine regelmäßige Fabrikation zu Grunde liegen. Ueber diesen Gegenstand hat H. Köhler[1]) eine ausführliche Monographie geliefert, auf die verwiesen werden muß. Wir beschränken uns hier lediglich auf die Wiedergabe der zur Zeit für die Verrußung von Steinkohlentheer gebräuchlichen Anlage.

Bei der ersten Verwendung des Gastheers zur Rußfabrikation hat man sich dieses Materiales in dem Zustande bedient, wie es direct aus den Gasfabriken bezogen wird. Sehr bald lernte man erkennen, daß dessen Gehalt an Wasser und leicht flüchtigen Essenzen nur störend wirkt; ersteres verursacht häufig bei Anwesenheit in größeren Mengen ein zeitweiliges Erlöschen der ohnedies nur bei beschränkter Luftzufuhr brennenden Flamme und macht den Ruß, namentlich in den von der Feuerstelle entfernter liegenden Theilen der Condensationskammern, feucht und minderwerthig, letztere sind gefährlich wegen der bisweilen in Folge des Schwelens auftretenden, explosiven Gemische in den Rußkammern. Man unterwarf daher sehr bald dies Rohmaterial einer vorgängigen, theilweisen Destillation, welche die Abscheidung des Wassers, sowie die Gewinnung der leichtflüchtigen Essenzen (Rohbenzol) zum Zwecke hat. Heute arbeiten alle größeren Fabriken mit einem derartig vorbereiteten Material oder sie bedienen sich des präparirten Theers, der Schweröle oder auch des Steinkohlentheerpechs, je nach der Qualität des Rußes, den sie erzeugen wollen. Von diesen Materialien giebt letzteres die geringste Sorte Ruß, dann folgen präparirter Theer, abdestillirter Theer und die Oele. Ruß aus abdestillirtem Theer steht in der Qualität dem Oelruß nicht sehr wesentlich nach, während derjenige aus präparirtem Theer schon ziemlich geringer ausfällt. Dies hängt damit zusammen, daß die leichteren Oele, von welchen der destillirte Theer immerhin noch beträchtlichere Mengen enthält, überhaupt die feinste Qualität Ruß liefern, vom Lampenruß natürlich abgesehen, der heute nur noch aus vergastem Rohmaterial hergestellt wird.

Die Verbrennung des Theers auf Ruß geschieht in gemauerten Oefen, welche mit einem längeren Kammersystem aus Mauerwerk in Verbindung stehen, in denen die mit Rußflocken beladenen Rauchgase Zeit finden, diese abzulagern, bevor sie durch den Schornstein ins Freie entweichen. Eine genaue Beschreibung der im badischen Schwarzwald hierzu dienenden Einrichtung giebt C. Engler[2]). Dort, am Hauptsitz der deutschen Rußfabrikation, arbeiten eine

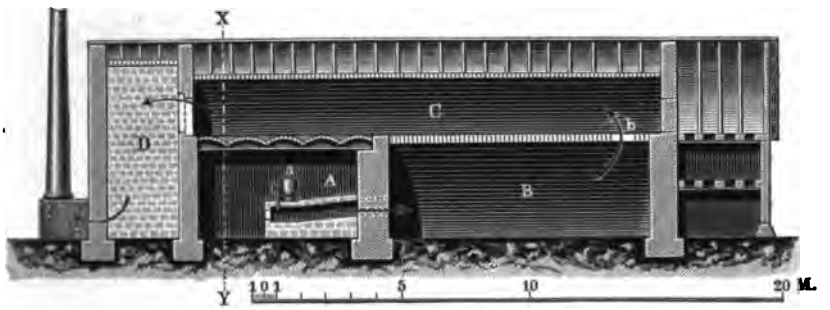
---

[1]) Die Fabrikation des Rußes und der Schwärze, Braunschweig 1889, Friedrich Vieweg u. Sohn; Chem.-Zeitung 1894, S. 4. — [2]) Chem. Ind. 1885, S. 395.

Reihe von Fabriken mit einer Jahresproduction von ungefähr 5000 Centnern, im Wesentlichen unter Benutzung der nachfolgend beschriebenen Einrichtung.

Die Rußöfen bestehen, wie Fig. 68 und 69 verdeutlichen, aus einem oder zwei schwach aufsteigenden Verbrennungsschächten *A*, in welche das zu ver-

Fig. 68.



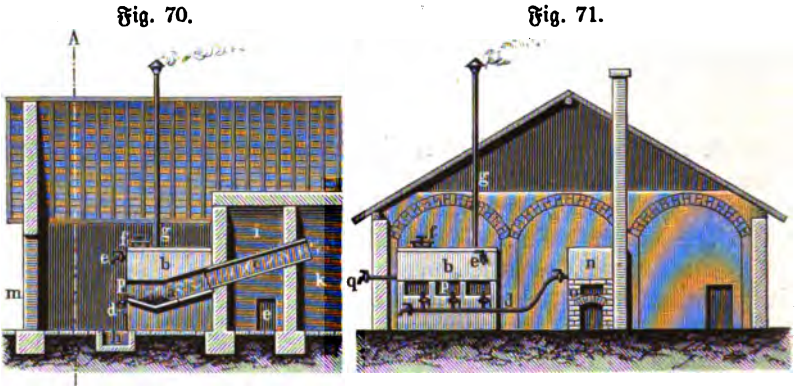
brennende Material, wenn es fest ist, wie Pech ꝛc., von vorn eingeworfen, der Theer oder die Oele aber aus den darüber stehenden Gefäßen *a* mittelst Rohrleitungen eingeführt wird. Die Rußgase treten von da in das erste, massive Kühlgewölbe *B*, durch *b* in das darüber hinlaufende lange Gewölbe *C*, dann in den durch eine Zwischenwand in zwei verticale Hälften getheilten Thurm *D* und von hier durch einen Regulirschieber in den Schornstein. Ein quer durch die eine Hälfte des Thurmes gespanntes, grobmaschiges Tuch bezweckt die Zurückhaltung der letzten Rußreste. Man beginnt jedesmal Dienstag früh mit der Arbeit und setzt dieselbe mit jedesmaliger Unterbrechung von Abends 9 Uhr bis Morgens 5 Uhr bis Samstag fort. Ueber Sonntag läßt man die Oefen ruhen, damit sie abkühlen und die Kammern Montags nicht mehr zu heiß sind, um entleert werden zu können.

Fig. 69.

Diese Oefen arbeiten demnach ohne besondere Abkühlung der Flamme. Manche Fabriken halten indessen eine solche für nöthig und glauben dadurch eine bessere Ausbeute an Ruß zu erzielen. Eine derartige, zu vollkommener Zufriedenheit arbeitende Anlage beschreibt Köhler folgendermaßen. In Fig. 70 und 71 (a. f. S.) bedeutet *a* die Feuerplatte, eine schwere, gußeiserne Platte, deren Längsschnitt einen gleichschenkligen, stumpfen Winkel darstellt. Sie muß so eingemauert sein, daß ihr vorderes Ende noch immer so viel Fall nach innen hat, daß die flüssigen oder geschmolzenen Brennmaterialien nicht aus dem Feuerraume ausfließen, und daß ihr hinteres Ende nach den Kammern ansteigt, um den Rußgasen den Abzug möglichst zu erleichtern; *b* ist das keilförmige Kühlschiff aus Schmiedeeisen von 6 mm Stärke, mit dicht schließendem, durch Flansch und Mutterschrauben befestigtem Deckel, welcher mit dem Mannloche *f* und dem Dampfrohre *g* versehen ist. Am Kühlschiffe befindet sich ferner der Probir-

hahn *e*, der den zulässigen niedrigsten Wasserstand bezeichnet, sowie der Ablaßhahn *g*, welcher zum Entleeren desselben dient. Durch eine $2^1/_2$ zöllige Rohrleitung *d* wird aus dem Vorwärmer *n* das flüssige Brennmaterial den Feuerungen *p* durch kleine, mit Regulirhahn versehene gebogene Röhrchen zugeführt. Diese Röhrchen sind in einer Muffe drehbar, so daß sie bei Seite geschoben werden können, wenn man in dem Ofen Pech oder andere feste Materialien verbrennen will, die dann einfach in etwa faustgroßen Stücken von vorn auf die Feuerplatte geworfen werden. Die Feuerungen *p* sind versehen mit je einer Schiebethür, die leicht gangbar sein muß und durch eine Zahnstange in jeder beliebigen Stellung festgehalten wird; *c* ist ein Canal von Schwarzblech, etwa 3,5 m lang und von quadratischem Querschnitte, welcher

Fig. 70. Fig. 71.



die Rußgase durch die Kühlkammer *i* in das Kammersystem *k* führt. *h* ist ein durch Hahn *e* fortwährend mit Wasser gefüllter Löschcanal für den aus den Feuerungen entfallenden Koks, welcher durch die ihm gegenüberliegende Eingangsthür *m* leicht zu entfernen ist.

Das Kammersystem dieser Anlage besteht aus drei parallelen Gewölben von je etwa 36 bis 40 m Länge, welche die Rauchgase nach einander passiren müssen, so daß sie im Ganzen einen Weg von etwa 120 m durchlaufen, bevor sie durch den am Ende der dritten Kammerreihe durch den etwa 15 m hohen Regulirschornstein in die Luft entweichen. Von diesen Stollen, deren Gewölbe sich in der Zeichnung angedeutet finden, ist jeder durch Zwischenwände in eine Anzahl einzelner Abtheilungen gebracht, welche den Rauch zwingen, abwechselnd am Boden der Kammer oder am Scheitel des Gewölbes durchzustreichen. Sämmtliche Kammern sind durch eiserne Thüren mit einander verbunden und aus der Endkammer eines jeden Stollens führt an der, der Feuerstelle gegenüber liegenden Seite eine eiserne Thür in einen gemeinsamen Sammel- und Packraum.

Bei Beginn der Arbeit entzündet man auf der Feuerplatte durch mit Theer oder Oel getränkte Putzwolle, Papier oder dergleichen ein kräftiges Feuer und läßt erst, nachdem dies gehörig im Gange ist, das zu verarbeitende Material auf die eine oder andere Weise zutreten. Die Arbeit wird ähnlich geleitet,

wie in den Schwarzwälder Oefen; beim Entleeren der Kammern wird der Ruß durch hölzerne Krücken nach dem Packraume geschoben und, sobald diese Arbeit geschehen ist, wieder aufs Neue mit Brennen begonnen. In einem derartigen Ofen werden täglich durchschnittlich etwa 750 kg Theer oder Pech zur Verrußung gebracht. Es ist dabei nothwendig, daß sämmtliche Thüren, welche von den Kammern nach außen führen, an ihren Fugen durch aufgeklebte Papierstreifen gut gedichtet werden, da nur dann eine genaue Regulirung des Zuges ermöglicht ist, was für die zu erwartende Rußausbeute von größter Bedeutung ist. Bei gut geleitetem Betriebe sollte dieselbe aus Theer nicht unter 25 Proc. und aus Pech nicht unter 18 bis 20 Proc. betragen. Bei der beschriebenen Anlage läßt sich die Production an Ruß leicht auf das Doppelte bringen, wenn man vor der dritten Kammerreihe (da, wo auf dem Verticalschnitt der Fig. 71 die Eingangsthür in die Kammern angedeutet ist) einen zweiten Ofen aufstellt, der gleichfalls aus dem Reservoir *n* gespeist wird. In diesem Falle ist es dann aber nöthig, noch eine zweite Etage von Kammern gleicher Dimension wie die ersten aufzubauen, damit die Rußgase einen Weg von etwa 200 m zurückzulegen haben. Man läßt dann die Gase aus der ersten und dritten Kammer in der mittleren zusammentreten und verbindet diese mit der darüber liegenden durch eine Oeffnung im Scheitel des Gewölbes. Nach einander durchstreichen sie dann die rechts und links daran liegenden Kammergewölbe, bevor sie durch den Schornstein entweichen.

Die bei dieser Ofenanlage zur Geltung gebrachte Verbrennungseinrichtung verdient insofern eine besondere Beachtung, als sie die Ausnutzung der bei der Fabrikation auftretenden Wärme zu anderen Zwecken, z. B. zum Eindampfen von Flüssigkeiten, die man concentriren will, gestattet. Mit der Rußfabrikation lassen sich auf diese Weise noch andere Betriebe, bei denen es namentlich auf das Eindampfen großer Flüssigkeitsmengen ankommt (z. B. die Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak) in nutzbringender Weise vereinigen.

Repp[1]) verwendet den Theer zum Heizen von sechs Kesseln, 4,0 m lang, 0,65 m im Durchmesser, welche zusammen eine achtpferdige Dampfmaschine treiben. Der Theer wird vor jedem Dampfkessel in Behälter, von denen jeder zwei Fässer enthält, entleert. Hinter jedem Kessel steht ein „Ofen", in welchem die von dem vorn brennenden Theere entwickelten Schwärzegase, welche sich auf ihrem Wege unter dem Kessel allmälig abgekühlt haben, die in ihnen enthaltenen Rußtheile auf vertical und horizontal angebrachten, den Ofen in verschiedene Gefächer theilenden Blechen absetzen. Die leichtesten Schwärzetheilchen setzen sich im obersten Theile des Ofens ab, der nicht so oft entleert zu werden braucht, wie die mittleren und unteren Gefächer, welche die meiste Schwärze enthalten und sogleich nach dem Abbrennen des Theers ihres Inhaltes entleert werden, worauf man den Theerbehälter sogleich wieder von Neuem füllt. Der Betrieb dauert abwechselnd je sechs Stunden, und zwar gleichzeitig in drei Oefen, so daß immer genügend Dampf vorhanden ist. Im Feuerraume hinterbleibt ein Rückstand von feinem Koks.

[1]) Chem.-Ztg. 1878, S. 222.

Die „Oefen“ sind gehörig verankert und mit Eisenplatten bedeckt; sie sind 4 m im Ganzen hoch, wovon 1 m über das Dach ins Freie reicht, so daß sie oben abgekühlt werden. Sie sind unten durch eine eiserne Thür, außen durch eine eiserne Treppe zugänglich.

Die Schwärze wird zum kleineren Theile unvermischt gelassen, zum größeren mit feinem, auf einem Kollergange gemahlenen und gesiebten Torf (!) gemengt, ehe sie in den Handel kommt. Der Dampf zum Betriebe der Torfmühle, der Fässerfabrikation ꝛc. wird durch die Kessel selbst geliefert und in der vorerwähnten achtpferdigen Maschine verwendet. Die Anlagekosten belaufen sich auf 8000 bis 9000 Mk. Das Product findet Verwendung in der Fabrikation von Farben, Wichsen, Ofenschwärze ꝛc.

J. Brönner[1]) verbrannte sämmtliche Abfallproducte von der Theerdestillation unter einem speciell dazu construirten, sehr complicirten Dampfkessel und trieb die Verbrennungsproducte vermittelst eines Ventilators von 2 m Durchmesser durch lange, mit eingeschliffenen Bodenschiebern versehene Gänge in eine große Rußkammer. Die Schieber dienten zu beliebiger Zufuhr von Luft, um je nach ihrer Stellung verschiedene Qualitäten von Ruß für alle technischen Zwecke darzustellen, z. B. fetten für Wachstuchfabriken ꝛc., sogenannten calcinirten für Glanzleder, Gummiwaaren und Buchdruckfarben aller Sorten.

Es ist kaum anzunehmen, daß die Combination eines Rußofens mit dem an und für sich schon complicirten System des Dampfkesselbetriebes Vortheile bietet, besonders auch um deswillen, weil dann der Dampfkessel von der Fabrikation des Rußes abhängig ist, was in den meisten Fällen doch sehr störend sein dürfte.

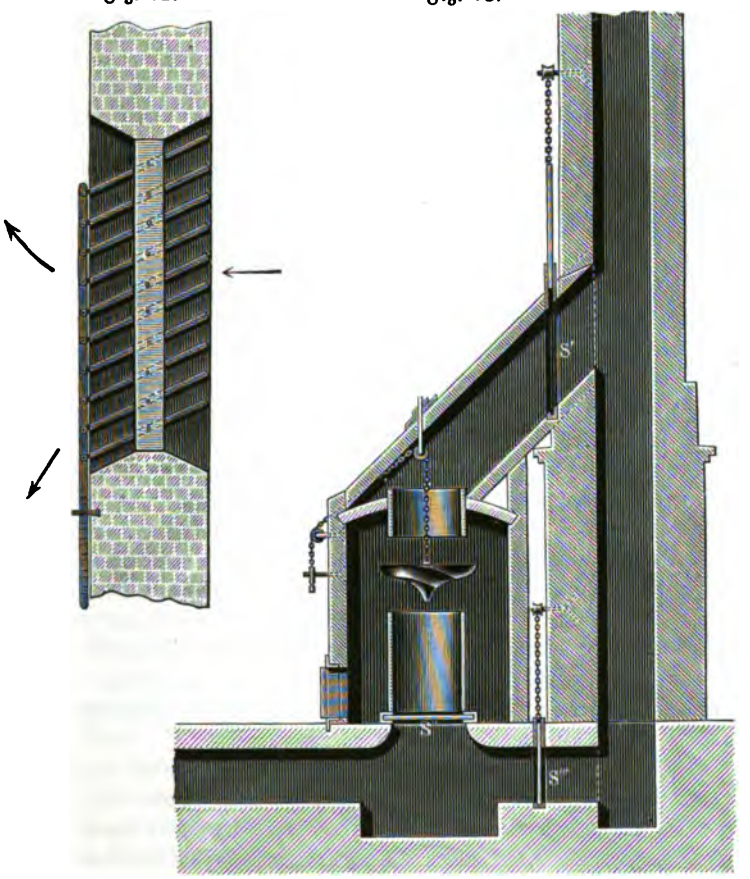
Die Ableitung der entrußten Gase ins Freie fordert eine ganz besondere Aufmerksamkeit, wenn man sich nicht den größten Unannehmlichkeiten wegen Rußbelästigung der Nachbarschaft aussetzen will. Am sichersten wird diese verhütet, wenn man die Rauchgase mit Hülfe eines Ventilators unter eine Feuerung führt, aber man hat dann keinen Anhaltspunkt über den Verlust an Ruß, den man durch Flug erleidet. In dem von Engler beschriebenen Schwarzwälder Rußofen dient ein Stück grobmaschiges Tuch zum Aufhalten der letzten Rußtheilchen, und an anderen Orten verwendet man statt dessen Drahtgaze. Derartige Vorrichtungen haben den Nachtheil, daß die Maschen dieser Gewebe, trotz angebrachter Abklopfvorrichtungen, sich bald verstopfen und keinen Rauch mehr durchlassen, was fortwährende, sehr unangenehme Betriebsstörungen zur Folge hat. Von befriedigender Wirksamkeit bei gleichzeitiger Vermeidung von Verstopfungen erwies sich eine von Köhler construirte Fangvorrichtung, welche in Form einer Jalousie am Ausgange des letzten Kammersystems angebracht war. Sie besitzt einen Umfang von etwa 1 qm; die Stellung der Jalousien zur Richtung der Rauchgase ergiebt sich aus Fig. 72 und ihre Wirkung ist folgende: Die noch mit wenig Rußflocken beladenen Rauchgase treffen in der Richtung des Pfeiles auf die nach abwärts gerichteten Bleche der Jalousie und werden dadurch von ihrer Richtung abgelenkt. Die schwereren Rußflocken prallen an den Blechen ab und fallen außerhalb der eigentlichen Rußkammer in einem von dieser durch

[1]) Freundl. Privatmittheilung.

eine Mauer abgetrennten Raume zu Boden, während die entrußten Rauchgase, ohne daß eine Störung im Zuge erfolgt, durch den Schornstein entweichen. Natürlich muß die Verbindung mit dem Schornstein an der höchsten Stelle der Kammer erfolgen, damit die am Boden abgeschiedenen Rußtheilchen nicht durch den Luftzug mitgerissen werden.

Vollkommener wirkt ohne Zweifel der von Werner Siemens construirte Spiraldeflector (Fig. 73), dessen leitender Gedanke der ist, die Rauchgase eine

Fig. 72. Fig. 73.



Spirale passiren zu lassen, wodurch sie in drehende Bewegung gerathen; die mitgeführten kleineren Rußflocken vereinigen sich hierbei zu größeren Gebilden, welche in Folge der tangentialen Richtung, mit der sie die Spirale verlassen, gegen die Wände eines diese umgebenden und als Sammelraum dienenden kleinen Vorbaues am Kamin fliegen und sich hier zu Boden setzen, bevor der Rauch durch letzteres selbst entweicht. Durch die Schieber S', S'' und S''' kann die Einrichtung jederzeit ein- oder ausgeschaltet werden.

Ein anderes Verfahren hat sich Lindner[1]) in Weißenfels patentiren lassen. Dasselbe besteht darin, daß die entrußten Gase nach dem Verlassen der Rußkammern zunächst noch durch eine Reihe kleinerer Kammern gesogen werden, ehe sie in den Schornstein einmünden. Diese Kammern sind an ihrer Decke mit je einer Dampfleitung und einer Wasserleitung mit Brausen versehen, während am Boden derselben sich ein gemeinschaftlicher Schlammcanal hinzieht. In diesen Kammern treffen die Rauchgase abwechselnd mit Dampf und einem feinen Staubregen zusammen. Durch den Dampf wird der Ruß so angefeuchtet, daß er in der folgenden Kammer von dem Wasser des Sprühregens leicht benetzt und zu Boden gerissen wird. Der Schlammcanal mündet auf ein offenes Filter, auf welchem der condensirte Ruß zurückbleibt. Ein auf dem gleichen Principe beruhender Apparat wurde Benoist und Comolly[2]) patentirt.

Zur Abscheidung der festen Bestandtheile des Rauches wird nach dem Verfahren von P. Dewey[3]) in Washington der Rauch über oder durch ein Bad von Stoffen, welche den Ruß gut benetzen, wie ungereinigtes Petroleum, oder Verbindungen derselben mit organischen Säuren und Salzen, Alkohol, Wachs, Fett, Harz, Terpentin, Oelen oder ähnlichen Körpern geleitet. Die Stoffe können auch vermittelst einer Brause in dem Raume, welchen der Rauch passirt, vertheilt werden. Es ist allerdings anzunehmen, daß die Wirksamkeit der in Vorschlag gebrachten Flüssigkeiten eine große ist, allein es dürften sowohl Gründe finanzieller Natur, als auch solche der Feuersicherheit gegen deren Anwendung sprechen.

Den gleichen Zweck sucht Goutard[4]) dadurch zu erreichen, daß er in der betreffenden Flüssigkeit sich selbst benetzende Scheiben rotiren läßt, über welche die Gase hinstreichen und ihre festen Bestandtheile an den nassen Flächen absetzen. Die Anwendung mechanischer Bewegung bei diesem Verfahren dürfte in den meisten Fällen dessen Verwendung zur Unmöglichkeit machen.

O. Wassermann[5]) benutzt das Princip des Segner'schen Wasserrades zur Ansaugung der Gase und Befeuchtung der festen Bestandtheile, welche dadurch zurückgehalten werden. Die Gase passiren noch ein System von vertical stehendem und quer zur Strichfläche gerichtetem feinem Drahtgewebe, bevor sie dem Orte ihrer Bestimmung zugeführt werden.

Eines anderen Systems bedienen sich L. Rößler und H. Reinhard[6]), und zwar des mit bestem Erfolge bereits früher von Werner Siemens angewendeten Spiraldeflectors. Während aber bei Siemens durch die centrifugale Bewegung die Rußflöckchen sich zu größeren Gebilden vereinigen, die an der Wand abprallen und durch ihre eigene Schwere sich von den Rauchgasen trennen, führen Rößler und Reinhard die Rauchgase durch ein Rohr mit schraubenförmigem Einsatz unter eine geeignete Sperrflüssigkeit, welche die Rußtheilchen benetzt und zur Abscheidung bringt, während die gereinigten Gase entweichen. Durch die mit eingepreßte Luft geräth die Flüssigkeit in eine

[1]) D. R.-P. Nr. 47907, 1888. — [2]) Franz. Pat. Nr. 226418, 1892. — [3]) D. R.-P. Nr. 51896, 1889; Engl. Pat. Nr. 14644, 1889. — [4]) D. R.-P. Nr. 34324, 1885. — [5]) D. R.-P. Nr. 35104, 1885. — [6]) D. R.-P. Nr. 54201, 1890.

kreisende Bewegung, welche eine innige Vermischnng der Rußtheilchen mit derselben und somit eine sehr weitgehende Condensation ermöglicht. Eine Vorrichtung zum Waschen des Rauches behufs Vermeidung der Rußbeläſtigung hat sich auch K. H. Weigelt (D. G.-M. Nr. 1446) unter Gebrauchsmusterschutz stellen lassen.

Condensation durch Vergrößerung der Oberfläche der Kammern wollen E. Schlösser und A. Ernst [1]) durch Einhängen von Rohrspiralen, in welchen eine kühlende Flüssigkeit oder abgekühlte Luft circulirt, erreichen, indessen dürfte ihre Construction für die Zwecke der Rußcondensation wenig Erfolg versprechend sein. Besser wird dieser Zweck jedenfalls durch das Verfahren von B. Rösing [2]) erreicht, welches darin besteht, daß man in den Rauchkammern parallel der Zugrichtung eine sehr große Anzahl (100000 Stück und mehr) Drähte an frei unter der Decke ausgespannten Drahtnetzen aufhängt. An diesen Drähten, an denen die Gase entlang streichen, setzt sich der mitgerissene Ruß oder Flugstaub ab und kann durch geeignete Schüttelvorrichtungen bei abgestelltem Zug zum Niederfallen gebracht und durch Räumöffnungen entfernt werden.

Zu erwähnen wären hier noch folgende Patente: Vorrichtung zum Staubsammeln und Condensiren der Rauchgase; D. R.-P. Nr. 56742 vom 9. Januar 1890 an R. F. Neuninger, New-Arll. Vorrichtung zum Absondern des Rußes; D. R.-P. Nr. 57278 vom 9. September 1890 an M. Eichfelder und A. Winkelmann, Nürnberg. Verfahren zur Abscheidung von Rußtheilen aus Feuergasen; österr.-ungar. Patent vom 19. Februar 1891 an S. Elliot New-Burgh. Apparat zur Condensation des Rauches; Amer. Pat. Nr. 487971 vom 13. December 1892 an A. F. Schneider, St. Louis. Apparat zur Condensation des Rauches; Amer. Pat. Nr. 492255 vom 21. Februar 1893 an F. Mueller, Butte City.

Die Condensation des Rußes durch elektrische Entladung, welche nach den Versuchen von Lodge und den Resultaten von Walker und Parker [3]) zu so großen Hoffnungen berechtigte, hat auch R. Irvine und J. L. Mitschell [4]) veranlaßt, neuerdings Versuche anzustellen, die aber leider zu dem Resultate geführt haben, daß die mit der Beschaffung der Elektricität vorläufig noch verbundenen Kosten zur Zeit die Anwendung des Verfahrens im Großbetriebe verhindern. Immerhin ist der Versuch interessant. In einer Glaskammer von 5 × 4 × 4 Fuß engl. wurden zwei schmiedeeiserne Platten angebracht, welche mit zahlreichen Spitzen versehen waren, die einander zugekehrt standen. Die Platten standen zwei bis drei Fuß von einander entfernt, und alle leitenden Oberflächen, mit Ausnahme der Spitzen, waren mit Schellackfirniß sorgfältig isolirt. Die Kammer wurde mit durch Verbrennen von Kienöl erzeugtem Rauch gefüllt, der so undurchsichtig war, daß ein auf der entgegengesetzten

---

[1]) D. R.-P. Nr. 35942 vom 17. Mai 1885 und Nr. 31108. — [2]) Amer. Pat. Nr. 432410 vom 15. Juli 1890. — [3]) D. R.-P. Nr. 32861; Chem. Ind. 1885, S. 356. — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1889, 8, 377; Chem.-Ztg. Repert. 1889, 13, 185.

Seite der Kammer aufgestelltes helles Licht vollkommen verdunkelt wurde, und der Rauch behielt diese Undurchsichtigkeit mindestens zwei Stunden lang. Die beiden Platten standen mit den Drähten einer kleinen Dynamomaschine in Verbindung; beim Schließen des Stromes schieden sich die Rußtheilchen sofort aus dem Rauche ab und wurden von den Spitzen angezogen oder abgestoßen, wobei sie sich so schnell zusammenballten, daß die Atmosphäre der Kammer in zwei bis drei Minuten fast völlig rauchfrei war. Bei einer billigen Elektricitätsquelle ist also die elektrische Condensation zweifellos die vollkommenste und einfachste.

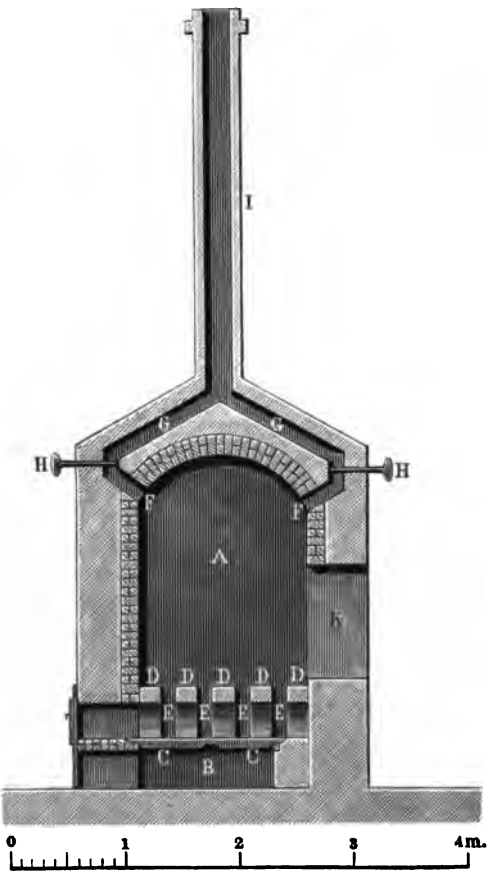
Der Ruß, wie er aus den Kammern kommt, ist direct für die meisten Zwecke geeignet. Seine bedeutendste Anwendung findet er in der Fabrikation elektrischer und galvanischer Kohlen, wozu er seit dem bedeutenden Aufschwunge, welche die elektrische Beleuchtung genommen hat, in ungeheuren Mengen verbraucht wird. Auch in der Lackleder-, Buntpapier-, Wichse- und Druckfarbenfabrikation werden sehr bedeutende Mengen dieses Materials consumirt. In rohem Zustande enthält er natürlich noch eine nicht unbedeutende Menge von dem Schweelprocesse herrührender, empyrheumatischer Stoffe, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine Probe des Rußes mit einigen Tropfen Spiritus, Benzol oder Terpentinöl auf einem Bogen weißen Papiers anreibt und die Rückseite beobachtet. Man wird, je nach der Reinheit des Rußes, einen mehr oder minder bräunlich gefärbten Durchschlag beobachten, welcher auch in Form eines Ringes sich um den äußeren Rand der Strichfläche bildet.

Zur Herstellung feinerer Buchdruck- und lithographischer Farben wäre ein derartiger Ruß natürlich nicht zu gebrauchen; ein hierzu geeigneter Ruß darf keinen Durchschlag zeigen und muß daher von Empyrheuma frei sein. Auf vollkommene Weise erreicht man dies nur durch Calcination in geschlossenen Töpfen. Fig. 74 zeigt den Ofen, dessen man sich hierzu bedient. In einem schachtartig gemauerten Raume *A* von ungefähr 3,5 m Höhe und einem quadratischen Querschnitte von 1,5 m² im Lichten ist nach Belassung eines als Aschenfall dienenden Raumes *B* ein gewöhnlicher, aus zwei Stabreihen von je 50 bis 60 cm Länge bestehender Planrost *C* eingemauert, welchen fünf freistehende, aus feuerfestem Material hergestellte Gewölbebogen *D* so überbrücken, daß zwischen ihnen je ein Raum *E* von etwa 10 cm Breite frei bleibt, durch welchen die Feuergase in den Calcinirraum gelangen können. Der zwischen dem Bogen und der Wand frei bleibende, keilförmige Raum wird bis zur Höhe des Gewölbescheitels aufgemauert, so daß die Oberflächen sämmtlicher Bogen eine Horizontalebene bilden, auf welche in dichter Anordnung 24 Reihen gußeiserner Töpfe von 5 bis 10 mm Wandstärke, 40 cm Höhe und 24 cm Durchmesser, welche mit Ruß gefüllt sind, zu stehen kommen. Diese Töpfe tragen an ihrem Rande einen Falz, in welchen der Boden eines anderen Topfes einpaßt, so daß sie sich gegenseitig als Deckel dienen und nur der oberste Topf einer jeden Reihe mit einem Deckel versehen zu werden braucht.

Die Fugen zwischen den einzelnen Töpfen werden schon während der Beschickung des Ofens mit Lehmbrei gut verstrichen und die Deckel der oberen

Töpfe auf dieselbe Weise lutirt. Die Beschickung erfolgt durch die Arbeitsöffnung *K*, welche während des Brandes vermauert ist. Nach oben ist der Heizraum durch ein Gewölbe aus feuerfestem Material, mit welchem auch der ganze Schacht ausgemauert ist, abgeschlossen, welches der besseren Wärmevertheilung halber die Rauchgase an den vier Ecken durch Züge *F* zum gemeinsamen, auf dem pyramidalen Oberbau des Ofens in einer Höhe von etwa 3 m aufgeführten Schornstein *I* führt.

Fig. 74.



Je nach der Intensität des Feuers wird der Ofen im Inneren in 18 bis 24 Stunden rothglühend und die Calcinirung ist dann beendigt. Das Ausräumen der Töpfe kann aber erst dann geschehen, wenn sie vollständig erkaltet sind; der calcinirte Ruß verhält sich nämlich wie ein Pyrophor und entzündet sich an der Luft bei einer Temperatur, die weit unter der Glühhitze liegt. Der calcinirte Ruß bildet eine leichte, zusammenhängende Masse von tiefschwarzer Farbe, welche entweder als solche in Stücken oder nach vorgängiger Mahlung in einer Kugelmühle als Pulver in den Handel gebracht wird.

Bei der äußerst feinen Vertheilung des Rußes und der dadurch bedingten lockeren Beschaffenheit ist das Packen der Töpfe eine sehr zeitraubende Arbeit, die sich nur mit Hülfe einer Spindelpresse in befriedigender Weise ausführen läßt. Der Ruß, wie er aus den Condensationskammern kommt, besitzt trotz seiner ungeheuren Leichtigkeit in Folge seines Gehaltes an Empyrheuma die Eigenschaft, sich durch Druck zusammenballen zu lassen. Dieser Eigenschaft bedient man sich beim Packen der Töpfe, indem man den Ruß vorher in Säcke gefüllt zusammendrückt und erst dann mit Hülfe der Packpresse in die Töpfe einfüllt.

Die färbende Kraft des Rußes ist um so größer, je besser er von theerigen

Substanzen befreit worden ist. Runge[1]) prüft ihn, indem er 1 Thl. Ruß mit 2 Thln. Alkohol und 24 Thln. Gummiwasser (aus 2 Thln. Gummi arabicum dargestellt) mischt, etwas von der Mischung mit einem trockenen Pinsel aufnimmt, den Pinsel mit der Farbe zusammen abwägt und damit auf in Vierecke getheiltem Papiere malt. Die Färbekraft des Rußes entspricht dem Gewichte der Farbe und der Anzahl der geschwärzten Vierecke. (Vergl. hierüber auch Köhler, Fabrikation des Rußes und der Schwärze.)

Nach einem englischen Patente von Newton[2]) kann man Schwärze direct erhalten, wenn man 200 Pfd. gelöschten Kalk mit 160 Pfd. Gastheer mischt, 18 Pfd. Alaun zusetzt und den homogenen Teig bei Luftabschluß in irdenen Tiegeln oder eisernen Cylindern, ähnlich wie bei der Fabrikation der Knochenkohle, stark erhitzt; das Product muß ebenfalls bei Luftabschluß erkalten und wird dann fein gemahlen. Durch Abänderung des Verhältnisses zwischen Theer und Kalk lassen sich alle Nuancen zwischen Braun und Grau darstellen.

Druckerschwärze aus Theer stellen Wilhelm und Bohnstadt[3]) nach folgendem Verfahren her. Steinkohlentheer wird mit 6 bis 15 Proc. Colophonium und 10 Proc. Paraffinöl versetzt und durchgeseiht, die Masse zur Zerstörung des Geruches mit Chlorkali oder Chlorkalk und Salzsäure behandelt und der Firniß mit 20 bis 25 Proc. Glycerin und 12 bis 18 Proc. Ruß, für feinere Nuancen noch mit einer dunkeln Anilinfarbe versetzt. Oder man erhitzt den Theer zuerst mit $2^1/_2$ bis 3 Proc. Schwefelsäure, neutralisirt mit Soda, behandelt wie oben mit Chlor und vermischt den Firniß mit $2^1/_2$ bis 3 Proc. Schweineschmalz und 4 bis 5 Proc. Glycerin oder mit 8 bis 10 Proc. Seife. Dann kann man noch $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Proc. Ruß und Blauholzextract mit Kaliumchromat, Alaun oder Weinstein zusetzen.

Die antiseptischen (fäulnißwidrigen) Eigenschaften des Theers sind seit langer Zeit bekannt und in Anwendung; beruht ja doch zum Theil hierauf seine Wirkung als Anstrich auf Holz. Gewiß ist diese Wirkung darauf zurückzuführen, daß der Theer die niederen Organismen tödtet, weshalb er auch gegen Kartoffel- und Traubenkrankheit angewendet worden ist; freilich kann dabei die Cur schlimmere Folgen haben, als die Krankheit selbst. Mit Steinkohlentheer oder schwerem Theeröle behandelte Reben geben sehr unangenehm schmeckende Trauben und einen ähnlich behafteten Wein[4]). Vergl. jedoch auch später unter Kreosotöl.

E. Koch (D. R.-P. Nr. 14616 und 18637) will eine Mischung von Theer mit Gyps, Sand, Kalk, Kieselsäure oder Thonerdesilicaten als einen insectenvertilgenden Dünger, und zur Verhütung der Verwüstung durch Insecten bei Korn, anderen Sämereien und den Wurzeln des Weinstockes anwenden. Zur Desinfection von Latrinen ꝛc. werden sehr häufig Theer oder Mischungen desselben mit anderen Stoffen angewendet. Sehr bekannt war in England Macdougal's Desinfecting powder, in Deutschland Süvern's Desinfectionsmasse (100 Thle. gelöschter Kalk, 15 Thle. Steinkohlentheer, 15 Thle. Chlor-

[1]) Grundriß d. Chem. 1842, I, S. 65. — [2]) Von 1854. Dingl. Polyt. Journ. 136, 398. — [3]) D. R.-P. Nr. 12282, 1879 und 12286, 1880. — [4]) Cornu, Compt. rend. 1882, Oct. 2.

magnesium[1]). Besser ist es wohl jedenfalls, die in ihm enthaltenen specifisch antiseptischen Stoffe, wie Phenol und Naphtalin, anzuwenden, wie dies heute wohl ausschließlich geschieht.

Als Dichtungsmittel empfiehlt A. Eiseler (D. R.-P. Nr. 59244) rohen Steinkohlentheer, welchem Knochenkohle und Gespinnstfasern unter Druck beigemengt worden sind. Consistenz und Bindekraft dieses Dichtungsmittels sollen wesentliche Vorzüge gegenüber anderen Zuschlägen, wie Thon, Sand und dergleichen, zeigen, insofern die Knochenkohle wegen ihrer bekannten Absorptionsfähigkeit für Substanzen organischer Natur beim Vermischen mit Theer unter Druck denselben ganz in sich aufnimmt und sich mit ihm verbindet.

Nach einem D. R.-P. Nr. 48701 vom 21. Februar 1889 dient roher Steinkohlentheer zur Herstellung von Formsand für Gießereien.

Eine Verarbeitung des Theers ohne Destillation hat sich Stringfellow (Engl. Pat. Nr. 736, 1894) patentiren lassen. Er mischt denselben mit dem gleichen Volum Wasser und 1 Proc. eines Alkalis und setzt, ehe sich die Scheidung vollzogen hat, 10 Proc. Petroleumöl (specif. Gew. 0,820) langsam unter Umrühren zu. Man erhält dann 1. ein mit Wasser nicht mischbares, leichtes, rothes Oel; 2. weiches Pech, ähnlich dem schwedischen Schiffspech und wie dieses zu verwenden; 3. wässerige Flüssigkeit. Man kann auch das Gemisch vor der Trennung mit trockenem Kalk und Thon mischen, wodurch man einen für Pflasterungen brauchbaren Asphalt erhält.

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 187, 438; Wagner's Jahresber. 1868, S. 606; 1869, S. 514; 1871, S. 703; 1872, S. 626.

Fünftes Capitel.

Die erste Destillation des Theers.

Obwohl im Vorhergehenden mehrfach erwähnt worden ist, daß die Verwerthung des Theers durch Destillation eine verhältnißmäßig ganz neue Industrie ist, so ist es doch schon seit langer Zeit bekannt, daß man auf diesem Wege nützliche Producte aus dem Theer gewinnen könne. In dieser Beziehung ist ein schon am 7. August 1746, also ein halbes Jahrhundert vor der ersten Einführung der Gasbeleuchtung, an Henry Haskins ertheiltes englisches Patent so merkwürdig, daß wir dasselbe hier ausführlich mittheilen wollen.

„Neue Methode, um aus Theer eine Essenz (spirit) oder ein Oel zu extrahiren und durch denselben Proceß das schönste Pech zu gewinnen.

„Zuerst nimm eine beliebige Menge Theer, so daß derselbe Deine Blase nicht mehr als zur Hälfte füllt. Die Blase muß gründlich von allen Arten von Verunreinigungen befreit sein, ganz besonders von Wasser, denn wenn irgend welche Menge davon darin zurückgelassen worden sein sollte, so wird es ausnehmend lästig gefunden werden und die Operation bedeutend stören. Der Theer kann gereinigt werden entweder durch Kochen und Durchseihen, oder durch Absitzen in Bottichen oder anderen passenden Gefäßen. Dann bringe ihn in eine zweihalsige Blase mit Pelikanhelm, verfertigt aus Glas, Eisen oder Kupfer, mit geräumigen Vorlagen und wohl lutirt, unter welcher sechs Stunden lang ein Feuer des ersten Grades unterhalte, nach welcher Zeit die Theilchen gründlich verschmolzen sein werden, dann verstärke Dein Feuer eben so viele Stunden lang auf den zweiten Grad und dann noch zwei Stunden auf den dritten Grad, in welcher Zeit Du finden wirst, daß zuerst ein helles, saures Phlegma in die Vorlage übergeht, die man wechseln muß, wenn ein stinkender flüchtiger Spiritus oder Oel kommt; zuletzt kommt ein schwarzes, klebendes Oel, welches zum Gebrauche aufbewahre.

„Wenn Du ein flüchtigeres oder leichteres Oel haben willst, welches für viele Verwendungen in der Medicin geeigneter ist, so

kann dies bis zu jedem gewünschten Grade durch wiederholte Rectificationen geschehen.

„Endlich wird man das Caput mortuum, welches in der Blase nach Beendigung der Destillation zurückbleibt, als das schönste und beste Pech finden, wovon ich nicht nur durch mein eigenes Urtheil, sondern auch durch die Erfahrung und das Zeugniß vieler, die es gebraucht haben, wohl versichert bin."

Es ist allerdings wahrscheinlich, daß es sich hier nur um Holztheer handelt, welcher zu jener Zeit sicherlich weit bekannter als Steinkohlentheer war, aber die Principien der fractionirten Destillation des letzteren finden sich schon in jenem alten Patente klar ausgeprägt.

Wir haben gesehen (S. 21), daß Accum im Jahre 1815 der erste war, welcher Steinkohlentheer in geschlossenen Gefäßen (Blasen) eindampfte und dabei ein flüchtiges Oel erhielt, das man als billigen Ersatz für Terpentinöl anwenden konnte. Nach Dr. Longstaffe[1]) wurde die erste Theerdestillation von ihm selbst zusammen mit Dr. Dalston bei Leith im Jahre 1822 errichtet; das geistige Destillat (Naphta) ging in die Fabrik von Mackintosh zur Fabrikation von Kautschukzeugen, und der Rückstand wurde zur Lampenschwarzfabrikation verwendet. Roscoe[2]) erwähnt, daß um 1834, zur Zeit, als Mitscherlich das von ihm aus Benzoesäure erhaltene Benzol in Nitrobenzol umwandelte, die Theerdestillation in großem Maßstabe in der Nähe von Manchester ausgeführt wurde; die erhaltene Naphta wurde zur Auflösung des rückständigen Pechs verwendet und dadurch schwarzer Firniß erhalten. Versuche wurden auch gemacht, die aus Holztheer gewonnene Naphta, welche damals in den Hutfabriken zu Gorton bei Manchester zur Fabrikation von Lack gebraucht wurde, durch Steinkohlentheer-Naphta zu verdrängen. Dies bewährte sich jedoch nicht, da letztere beim Verdampfen einen so unangenehmen Geruch hinterließ, daß die Arbeiter sich weigerten, sie zu verwenden. Man wußte auch um 1838, daß Holznaphta sauerstoffhaltig war, Steinkohlennaphta aber nicht, weshalb John Dale versuchte, letztere in etwas der ersteren Aehnliches künstlich umzuwandeln. Als er zu diesem Behufe eine Mischung von Schwefelsäure und Salpeter anwendete, erhielt er eine nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, deren Eigenschaften er nicht weiter untersuchte. Dies geschah jedoch 1842 durch John Leigh, welcher bei der in diesem Jahre in Manchester stattgehabten Versammlung der British Association größere Mengen von Benzol, Nitrobenzol und Dinitrobenzol ausstellte. Seine Mittheilung darüber ist jedoch im Berichte über die Versammlung in solcher Form abgedruckt, daß man die betreffenden Körper aus ihrer Beschreibung nicht erkennen kann, weshalb Leigh's Verdienst um diese Sache bis auf die neueste Zeit vollständig übersehen worden ist (vergl. S. 158). Die später in der Destillation des Theers und Verwerthung der Producte derselben gemachten

[1]) Proc. Soc. Chem. Ind. 1881, p. 13. — [2]) Discourse at the Royal Institution, 16. Apr. 1886, p. 4.

Fortſchritte, welche man Bethell, Brönner und Mansfield verdankt, ſind ſchon früher (S. 21 und 22) erwähnt worden, und daher ſtammt die Einrichtung von Theerdeſtillationen in wirklich großem Maßſtabe.

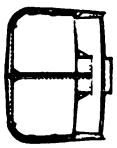


Fig. 75.

Zum Transporte des Steinkohlentheers aus den Gasanſtalten nach den Deſtillationen muß man je nach den Umſtänden Gefäße ſehr verſchiedener Art anwenden. In England und Holland benutzt man dazu, wenn immer möglich, den Waſſertransport, wobei die Canalboote gleich als ſchwimmende Reſervoire, mit einer Cajüte für die Mannſchaft, welche zugleich als Luftraum zur Erhöhung der Tragfähigkeit dient, eingerichtet ſind. Solche Boote (ſ. Fig. 75 und 76) faſſen bis zu 10 000 Gallonen = über 50 t Theer. Auf dem Continent iſt dies meiſt nicht möglich; man benutzt dann zweckmäßig eiſerne Reſervoire von Cylinder- oder Kaſtenform welche, auf einem flachen Boden befeſtigt, gleich als Eiſenbahnfahrzeuge dienen.

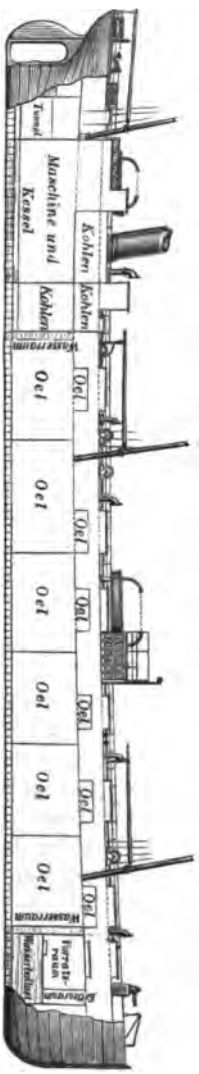


Fig. 76.

Dieſe Ciſternenwagen (ſ. Fig. 77 und 78) beſitzen einen Faſſungsraum für mindeſtens 10 000 kg Steinkohlentheer, werden aber meiſtens (der Frachterſparniß halber, namentlich bei gleichzeitiger Verwendung zum Transporte leichter Steinkohlentheeröle) für 12 500 bis 15 000 kg Theerfüllung eingerichtet. Für den Bezug von Steinkohlentheer werden meiſtens flache, kaſtenartige Baſſinwagen vorgezogen, weil manche Gasanſtalten ſolche für die Theerabnahme vorſchreiben; für den Transport von Theerölen dagegen eignen ſich cylindriſche Reſervoirs beſſer, namentlich wenn ſie in der Blechſtärke ſo ausgeführt ſind, daß ihr Inhalt mit Preßluft abgedrückt werden kann. Die zum Theertransport dienenden Ciſternen beſitzen häufig, am Boden liegend, ein Syſtem von Heizröhren, welche mit der Dampfleitung verbunden ſind und dazu dienen, den Theer vor dem Ablaſſen anzuwärmen und dadurch dünnflüſſiger zu machen, was namentlich in der kälteren Jahreszeit von großem Vortheil iſt.

Derartige Privateiſenbahntransportwagen werden von den Eiſenbahnverwaltungen in ihren Wagenpark eingeſtellt und unterliegen, wie jedes andere Eiſenbahnfahrzeug, der behördlichen Reviſion. Ihre Untergeſtelle müſſen daher den Normalien entſprechen, welche die zuſtändigen Eiſenbahnverwaltungen für ihre eigenen Wagen aufgeſtellt haben. Jeder zweite

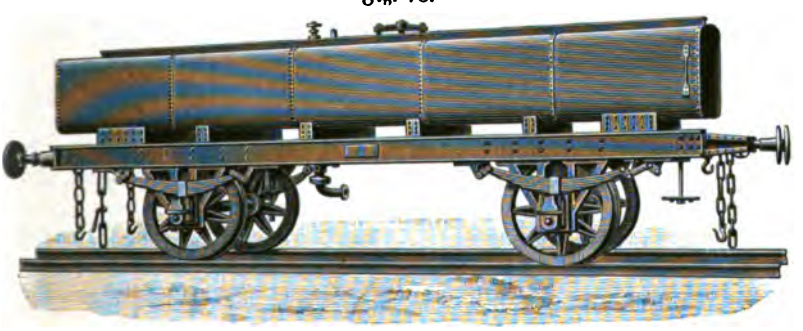
Cisternenwagen in gleichem Besitze muß mit Bremse versehen sein; Wagen mit größerer Tragfähigkeit (von 15 000 bis 20 000 kg) müssen diese Vorrichtung überhaupt haben. Der Transport der leeren Wagen zum Orte der Füllung erfolgt seitens der Bahn frachtfrei; dies bedeutet gegenüber dem Bezuge des Theers in Fässern eine große Frachtersparniß, da sowohl die Fracht

Fig. 77.

auf leere, wie auch jene auf das Taragewicht der gefüllten Fässer fortfällt, weil das Taragewicht der Cisterne nicht berechnet wird.

Von manchen Gasanstalten, namentlich kleineren, welche keinen Geleiseanschluß zur Eisenbahn haben, ist der Bezug des Theers nur in Fässern mög-

Fig. 78.



lich; man bedient sich in diesem Falle am besten gebrauchter Petroleumbarrels, welche je etwa 225 kg Theer fassen. Man hat aber dann außer der Hinfracht für leere Fässer (halbe Stückgutfracht) auch noch den Verlust für die Rückfracht der gefüllten Fässer zu tragen, da man bei einer Doppelladung von 10 000 kg etwa 1500 kg Taragewicht zu rechnen hat, mithin nur etwa 8500 kg Theer in Wirklichkeit erhält. Aus diesem Grunde kann der Theer,

aus derartigen Anstalten, obgleich er manchmal in der Qualität besser ist, als jener aus großen Fabriken, nie so gut bewerthet werden, wie derjenige aus letzteren.

Wo der Theer nicht weit transportirt zu werden braucht, bedient man sich kleinerer Cisternenwagen für Lastthierbetrieb. In Paris (und anderwärts) benutzt man eiserne oder hölzerne, auf Achsen ruhende Fässer, welche durch Pferde bewegt werden. In Lancashire braucht man (nach Watson Smith) hölzerne (am besten eschene) Fässer von 250 bis 300 Gallonen (1125 bis 1350 Liter) Inhalt, welche mittelst dreier concaver hölzerner Träger auf zweirädrigen Karren ruhen; der mittlere Träger liegt auf der Achse, und man kann das Faß nach hinten umkippen, wobei zwei eiserne Krampen am hinteren Träger verhindern, daß das Faß herunterrollt. Das Faß besitzt einen Ablaßhahn von 50 bis 60 mm Bohrung und ein Füllloch von 100 bis 125 mm im Quadrat, verschlossen durch einen hölzernen Pflock. Wenn das Faß länglich gebaut ist, soll es sich weit leichter ziehen lassen, als bei dickerem Bauche. Ein Faß kostet etwa 60 Mk., der dazu gehörige Wagen 280 Mk.

Aus den Transportbehältern (Eisenbahnwagen, Canalbooten) wird der Theer häufig direct durch Dampfpumpen in so hoch gelegene, dann stets eiserne Reservoirs gepumpt, daß man aus diesen, nachdem sich das Wasser von dem Theer geschieden hat, den letzteren direct durch natürlichen Fall in die Blase laufen lassen kann. — In Paris münden die Ablaßhähne der (vier) auf Pfeilern ruhenden hochgelegenen Vorrathscylinder in ein gemeinschaftliches Hauptrohr, welches nach unten geht, unterirdisch an der ganzen Reihe der Theerblasen fortläuft und bei jeder derselben ein senkrechtes Steigrohr mit Schieberhahn abgiebt, durch welches die einzelnen Blasen nach Bedarf gefüllt werden; der hydrostatische Druck aus den Vorrathscylindern reicht hierzu vollkommen aus. In anderen Fällen, vor Allem, wenn der Theer in kleineren, durch Pferde transportirten Fässern ankommt, wird er erst in größere in den Boden eingesenkte Reservoirs entleert und dann aus diesen in die höheren eisernen Reservoirs, zuweilen auch direct in die Blasen gepumpt.

Die im Boden befindlichen Theerreservoirs (dasselbe gilt auch von denjenigen für Ammoniakwasser) werden häufig von sehr bedeutender Größe (nach Watson Smith bis zu 18 m Durchmesser) gemacht, da in der Regel die Theerdestillateure durch ihre Contracte verpflichtet sind, die Gasfabriken ihres Theers und Wassers zu entledigen, was ihnen bei Geschäftsstockungen oder Unfällen mit ihren Apparaten sehr schlimme Verlegenheiten bereiten kann. Umgekehrt, wenn man sehr großen Vorrathsraum besitzt, kann man im Winter, wo die Gasanstalten viel stärker arbeiten, so viel Material ansammeln, daß man auch im Sommer regelmäßig durcharbeiten kann (Watson Smith).

Die Reservoirs im Boden werden wegen der Kostspieligkeit und der Gefahr des Rostens selten aus Eisen gemacht, obwohl auch dieses vorkommt; meist werden sie in Ringform aus Mauerwerk mit Cementverband hergestellt und am Boden und rings um die Seiten durch gestampften, fetten Lehm (puddle) gesichert. Man schachtet zuerst so viel aus als nöthig, macht dann am Boden einen guten Lehmschlag, welcher mit der Wasserwage völlig horizontal gemacht

werden muß, und legt darauf einen doppelten Boden von Ziegeln und Cement, wobei die Fugen sich kreuzen müssen. Nun führt man die Seitenwände auf, ebenfalls in doppelter Schicht und gut fundamentirt, indem man zwischen dem Mauerringe und der (nöthigenfalls durch Schalung gestützten) Erdböschung einen Raum von ca. 20 bis 30 cm Dicke läßt, in welchen feuchter Lehm eingestampft wird, so zwar, daß man etwa alle 1 oder 1,2 m hoch erst den Ring vollendet, dann Lehm einstampft und nun erst mit dem Mauern fortschreitet. Es ist gut, nicht zu schnell zu bauen, damit das Mauerwerk Zeit hat, sich zu setzen; einmal entstandene Sprünge sind kaum auszubessern (Watson Smith).

Neuerdings sollen auch Theerbassins in der Erde sowohl als auch für die Aufstellung im Freien nach dem System Monier aus Cementbeton mit einer Einlage von Drahtgeflecht hergestellt werden, die wesentlich billiger als die gemauerten zu stehen kommen und mindestens die gleiche Dauerhaftigkeit haben sollen.

Die Theerbehälter werden oft mit Bohlen dicht überdeckt, schon um das Regenwasser abzuhalten, was natürlich in Folge der unvermeidlichen Fugen und Luftrisse derselben nur unvollständig gelingt. In dieser Decke bringt man an der Stelle, wo die Wagen entleert werden, eine Bühne mit vielen, 12 mm weiten Löchern an, so daß der Theer (resp. das Gaswasser) geseiht wird und Holzstücke u. dergl., welche die Pumpen beschädigen könnten, zurückgehalten werden (Watson Smith). Anderwärts läßt man alle Wagen an derselben Stelle ihren Inhalt in eine große Rinne entleeren, welche mit Schützen für die einzelnen Behälter versehen ist.

Das Einfüllen des Theers in die Destillationsblasen geschah früher ausschließlich und geschieht auch noch heute vielfach vermittelst Pumpen, welche speciell für die Hebung dickflüssiger Substanzen construirt sind. Eine derartige Einrichtung besitzt den großen Nachtheil häufiger Betriebsstörungen, welche durch die unvermeidlichen Verunreinigungen des Theers, wie Holzstückchen, Kohle u. dergl. verursacht werden, die sich zwischen den Klappen der Ventile festsetzen und diese an ihrer Wirksamkeit hindern. Man war früher der Meinung und theilt sie auch noch jetzt an manchen Orten, daß eine dickflüssige Masse, wie Steinkohlentheer, sich nur schlecht vermittelst Preßluft heben lasse. Von dieser Meinung ist man heute vollständig abgegangen und man kann sagen, daß der Theer in größeren Werken jetzt nur noch ausnahmsweise gepumpt wird. Bei Anwendung von Preßluft mit etwa 2 Atm. Spannung kann man bei gleichem Durchmesser des Druckrohres die Theerblasen in etwa der Hälfte der Zeit füllen, welche eine gut wirkende Plungerpumpe bei ungestörtem Betriebe erfordert, wobei die Druckhöhe etwa 5 m beträgt. Natürlich bedient man sich dabei des gleichen Hülfsmittels, das man auch bei Pumpen anwendet, und welches darin besteht, den Theer in der Grube in der Nähe des Entnahmerohres durch eingehängte Rippenheizkörper local anzuwärmen.

Da die meisten der größeren Theerdestillationen gegenwärtig unter Anwendung des Vacuums arbeiten, hat man auch versucht, die evacuirten Blasen direct aus der Grube durch ein eingehängtes Steigrohr zu füllen. Allein die Fülldauer ist in diesem Falle, wie die Erfahrung gezeigt hat, eine längere als

beim Montejusbetrieb und die Controle für die richtige Füllung der Blasen ist eine complicirtere, so daß man dieses System heute wohl ziemlich allgemein verlassen hat.

In um so ausgedehnterem Maße findet, wie erwähnt, die Anwendung des Montejus zu diesem Zwecke statt. Als Druckkessel verwendet man in der Regel gut erhaltene alte Dampfkessel, welche neben dem Vorzug der relativen Billigkeit noch den der Dauerhaftigkeit besitzen, da sie meist für einen Ueberdruck von 6 bis 8 Atm. gebaut worden sind und daher mindestens das Doppelte des zum Heben des Theers erforderlichen Druckes aushalten. Zweckmäßig wählt man die Größe der Kessel so, daß ihr Inhalt einer ganzen oder halben Blasenfüllung, auf welche sie geaicht und mit Ueberlaufhahn versehen werden, entspricht. Man stellt den Montejus zweckmäßig in einem Schachte auf, der direct neben dem Theerbassin aufgemauert ist, und dessen Sohle so viel tiefer liegt, als der Durchmesser des Montejus beträgt. Die Verbindung mit dem Theerbassin wird hergestellt durch einen an tiefster Stelle in dessen Seitenwand eingemauerten und gut gesicherten Rohrstutzen von (bei großen Theerblasen) etwa 200 mm Durchgang, welcher mit einem Absperrschieber versehen ist; als Steigrohr zu den Blasen dient eine 125 bis 150 mm weite, gleichfalls (in unmittelbarer Nähe der Blase) mit Absperrschieber versehene, schmiedeeiserne Rohrleitung. Sie mündet in gleicher Höhe mit dem Niveau der Füllung in die Blase ein und leitet bei der Gefahr des Uebersteigens derselben während des Betriebes den steigenden Theer nach dem Montejus zurück, von wo aus er später wieder in die Blase zurückbefördert werden kann. Wir kommen auf diesen Punkt noch später zurück. Durch eine herausnehmbare Seihevorrichtung, welche man vor der Mündung des Montejusstutzens in einem Falz aus U-Eisen angebracht hat, hindert man den Eintritt grober Verunreinigungen des Theers in den Montejus. Dies ist für die Gangbarhaltung des Schiebers von Wichtigkeit. Hat sich derselbe einmal durch hineingerathene Holztheilchen u. dergl. versetzt, so genügt es, aus dem Montejus Preßluft in das Theerbassin treten zu lassen, um ihn sofort wieder in Stand zu setzen. Ein Montejus von ungefähr 15000 bis 20000 kg Inhalt füllt sich je nach der Höhe des Theerstandes in der Grube in etwa 10 bis 15 Minuten und entleert sich bei einem Drucke der Preßluft von 2 bis $2^1/_2$ Atm. und einer Steighöhe von etwa 5 m in 1 bis $1^1/_2$ Stunden.

Destillation mit Dampf.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers beginnt stets mit einer fractionirten Destillation desselben, in der Regel über freiem Feuer, nur an manchen Orten oder für besondere Zwecke statt dessen mit Hülfe von Wasserdampf. Die letztere Methode ist nur wenig, in größeren Fabriken wohl gar nicht mehr üblich, außer in Schottland, wo sie die gewöhnliche zu sein scheint. Einen Vortheil hat sie nur da, wo man den Theer lediglich entwässern und seiner flüchtigsten Bestandtheile berauben will, um den übrigen Theil (etwa 95 Proc.) des Theers zu Anstrichen, zur Tränkung von Steinen oder Ziegeln, oder zur

Dachpappenfabrikation zu verwenden (vergl. S. 278, wo wir eine derartige Anlage bereits besprochen haben). In solchen Fällen erspart man allerdings viel an Mühe und Feuersgefahr, wenn man statt freien Feuers mit gespanntem Dampf arbeitet. Man kann diesen indirect anwenden, also entweder das Destillationsgefäß mit einem Dampfmantel umgeben, oder in das Innere desselben eine Schlange legen, in welcher der Dampf circulirt, um dann wieder aus dem Gefäße herauszutreten. An dieser Stelle bringt man zweckmäßig eine der vielen automatischen Condensationswasserableitungen (Wassertöpfe) an, welche nur dem Wasser, nicht aber dem Dampfe einen Ausweg gestatten. Dem Destillationsgefäße kann man beinahe jede beliebige Form geben, am besten wohl die eines stehenden Cylinders. Die oben abgehenden Dämpfe werden durch eine Kühlschlange von Blei oder Eisen condensirt und trennen sich in der Vorlage in Ammoniakwasser und leichtes Theeröl, welches letztere meist an die größeren Theerdestillationen zur weiteren Verarbeitung abgegeben wird.

Noch gewöhnlicher ist wohl, wo man überhaupt Wasserdampf anwendet, directes Einblasen desselben in das Destillationsgefäß, z. B. vermittelst eines auf dem Boden des Gefäßes liegenden, mit Löchern durchbohrten Ringes. Nach Ure's Dictionary of Arts hat man dazu in England Blasen von 800 bis 1500 Gallonen (= 3600 bis 6800 Liter) Inhalt und destillirt, bis das specifische Gewicht des Destillates auf 0,910 gestiegen ist. Nach Mills[1]) sind die Blasen horizontale Cylinder von 500 bis 4000 Gallonen Inhalt (= 2270 bis 18000 Liter); man erhält bis zu 10 Proc. leichte Naphta von 0,78 bis 0,83 specif. Gew. und etwas Ammoniak. Der Rückstand wird in Cisternen abgelassen, wo man durch Ruhe den Theer sich vom Wasser abscheiden läßt; der abgekochte Theer („boiled tar") ist dann zur Verwendung zu den oben genannten Zwecken bereit, oder kann auch, am besten noch warm, in andere Blasen zur Destillation über freiem Feuer abgelassen werden. Das letztere ist in Schottland gewöhnlich, ist jedoch nicht vortheilhaft, weil in dem Rückstande eine Menge Wasser bleibt, das nur durch längere Ruhe abgeschieden werden könnte; wenn man einmal mit freiem Feuer arbeiten will, so fängt man am besten gleich von vornherein damit an.

Zuweilen wird der „abgekochte Theer" von der ersten Destillation nicht in einen Behälter abgelassen, sondern aus der Dampfblase in eine zweite mit directer Feuerung geheizte Blase gepumpt, um es zu vermeiden, den heißen Theer der Luft auszusetzen und lästige Dämpfe zu verbreiten.

Die Condensation der abgehenden Wasser- und Naphtadämpfe ist, eben wegen der bedeutenden Beimengung von Wasserdampf, etwas umständlicher als bei der Destillation mit indirectem Dampf oder mit freiem Feuer. Man muß weit mehr kühlen, braucht also längere Kühlschlangen und mehr Kühlwasser, als in den letzteren Fällen. Die sich condensirende Mischung von Wasser und Naphta trennt sich sofort in diese beiden Bestandtheile, welche durch ein Ueberlaufgefäß von einander gesondert werden können, wie es später bei der Dampfdestillation der leichten Essenzen geschildert werden wird (Cap. 11).

---

[1]) Destructive Distillation, p. 23.

Man erhält auf diesem Wege je nach der Beschaffenheit des Theers 2 bis 6 Proc. desselben, aus Cannelkohlen 10 bis 20 Proc. an Naphta. Je länger man die Operation fortsetzt, desto mehr, aber schwerere Naphta wird man bekommen.

Die Naphta der Dampfdestillation ist naturgemäß reicher an leicht flüchtigen Bestandtheilen, als die durch directe Destillation des Theers gewonnene. Sie ist aber weit davon entfernt, etwa nur Bestandtheile zu enthalten, welche bei der Temperatur des eingeblasenen Dampfes (wohl selten über 150°) sieden; eine Menge weit höher siedender Bestandtheile werden mit fortgerissen, wie es unter anderen folgende in Stohmann-Kerl's Chemie[1]) mitgetheilte Analysen beweisen:

	I.	II.	III.	
Oele bis 100°	20,9	14,2	23.3	Proc.
„ „ 130°	5,9	13,2	8,0	„
„ „ 160°	8,7	19,6	15,2	„
„ „ 202°	16,0	16,6	23,9	„
u. darüber (aus der Differenz berechnet)	48,5	36,4	29,6	„

I. Naphta des Theers der Hamburger Gasanstalt, 0,964 spec. Gew.
II. „ „ „ „ Berliner engl. „ 0,947 „ „
III. „ „ „ „ „ städt. „ 0,932 „ „

Hiernach wären diese Producte lange nicht so werthvoll, als der „Vorlauf" der Destillation über freiem Feuer, und ständen vielmehr dem „leichten Oele". derselben näher.

Statt mit Dampf zu destilliren, setzt man in Schottland[2]) zuweilen dem Theer ein Fünftel seines Volums Wasser zu und destillirt dann über freiem Feuer. Man soll dabei weniger, aber bessere Naphta als beim Destilliren mit Dampf erhalten. Dieses Verfahren kommt natürlich auf eine Destillation mit Dampf bei gewöhnlichem Atmosphärendruck heraus, scheint aber sehr wenig empfehlenswerth, da die Gefahr des Uebersteigens sehr groß sein wird. Uebrigens hat H. Köhler[3]) gezeigt, daß dieses letztere weniger mit dem Wassergehalt des Theers, als vielmehr mit seinem Gehalt an freiem Kohlenstoff zusammenhängt.

Destillation über freiem Feuer.

Die gewöhnliche Methode der Theerdestillation, die über freiem Feuer, hat zunächst nur den Zweck, die nicht oder gar zu schwer flüchtigen Bestandtheile, welche den größeren Theil seines Gewichtes ausmachen, als Pech zu entfernen und eine vorläufige Trennung der Destillationsproducte vorzunehmen, um diese dann, jedes für sich, weiter verarbeiten zu können. Daß dies nur

[1]) 3. Aufl., VI, S. 1172. — [2]) Ronalds und Richardson, Chemical Technology, I, p. 733; Watt's Destructive Distillation, p. 23. — [3]) Dingl. Polyt. Journ. 270, 233; Zeitschr. f. angew. Chemie 1888, S. 677.

bei freiem Feuer möglich ist, liegt auf der Hand, da der Siedepunkt gerade des werthvollsten Theerbestandtheiles, des Anthracens, mit demjenigen des Quecksilbers (360°) etwa zusammenfällt.

Entwässerung des Theers.

Als Vorbedingung für einen glatten Verlauf der Destillation ist es zu bezeichnen, daß der Theer möglichst gut von dem Ammoniakwasser befreit sei, welches ihm stets in gewisser Menge beigemengt ist, und dessen Gegenwart bei der Destillation störend wirkt. So lange Wasser und ölige Theerbestandtheile zugleich sieden, ist stets eine Tendenz zum stoßweisen Kochen und selbst zum explosionsähnlichen Hinüberschleudern vorhanden. Man kann dieser nur durch sehr vorsichtiges, langsames Heizen begegnen und eine Abkürzung dieser Periode ist durchaus wünschenswerth, obwohl es auf keine Weise gelingt, sie ganz aus dem Wege zu schaffen. Eine vorläufige Entwässerung des Theers ist also jedenfalls räthlich, wenn dieselbe ohne zu große Umstände geschehen kann.

Schon durch längere Ruhe des Theers, wenn derselbe nicht gar zu dickflüssig ist, scheidet sich ein großer Theil des Ammoniakwassers, das ja nur mechanisch in dem Theer suspendirt und von geringerem specifischem Gewichte ist, aus ihm ab und steigt an die Oberfläche, wo man es ablassen oder abschöpfen kann. In vielen Fabriken thut man dafür nichts, als daß man den Theer in mehreren großen Behältern aufbewahrt, welche am besten so hoch angebracht sind, daß der Theer aus ihnen direct in die Blase laufen kann; während man in den einen davon frischen Theer einpumpt, können die anderen ruhen, und aus dem am längsten ruhenden wird der möglichst entwässerte Theer abgezogen. In einigen der besten Fabriken ist in diesen Theerbehältern eine geschlossene Dampfschlange angebracht, durch welche man den Theer auf beliebige höhere Temperaturen bringen kann, um ihn dünnflüssiger zu machen und das Ammoniakwasser besser abzuscheiden. Im Sommer ist dies in der Regel gar nicht nöthig; in der kälteren Jahreszeit erwärmt man auf 20 bis 21°, zuweilen bis auf 40°. Selbst bei dieser Temperatur tritt kaum ein merklicher Verlust an Benzol ein, da stets eine Wasserschicht auf dem Theer liegt.

Eine vollständigere Trennung von Theer und Ammoniak bezweckt die Erfindung von J. und R. Dempster (E. P. Nr. 3245, 1882). An der Oeffnung, aus der die Flüssigkeit austritt, ist ein passend geformter Kasten angebracht, mit einer darin angeschraubten Röhre und Ueberlaufbecher an der Spitze, die man vermittelst einer Schraube heben oder senken kann, je nach der Höhe der Flüssigkeit in dem Gefäße, so daß diese über den Rand des Bechers in die Röhre und dadurch in das Gefäß einfließen und aus diesem ausfließen kann.

In Deutschland wenden viele Gasfabriken (1886 betrug ihre Zahl 18) den Kunath'schen Theerscheider an, wie ihn die Berlin-Anhalter Maschinenfabrik liefert (D. R.-P. Nr. 15 255, Fig. 79 bis 81 a. f. S.). Sein Princip ist: Ausbreitung des Theers über große Ueberlaufrinnen. Der Theer, ein wenig erwärmt durch die Dampfröhren *BB*, trennt sich beim Ueberlaufen über die

Rinnen *AA* vom Wasser. Diese Trennung wird befördert dadurch, daß in den Gefäßen *I, II, III, IV* das Wasser nahe der Spitze durch die seitlichen Röhren abfließt, während der Theer sich am Boden in der in Nr. *I* durch den Pfeil angedeuteten Richtung fortbewegt und in dem nächst folgenden Gefäß oben einfließt. Die Ausflußöffnung für das Wasser in Nr. *I* liegt um so viel höher, als die Rinne *A* in Nr. *II*, daß der Höhenunterschied dem Unterschiede in den specifischen Gewichten von Theer und Wasser entspricht. Dieser Apparat wird in sieben Größen gebaut, um 1000 bis 8000 Liter in 12 Stunden zu scheiden. Einen ähnlichen Apparat hat sich O. Ruppert (D. R.-P. Nr. 40 204) patentiren lassen. Man vergl. auch Engl. Pat. Nr. 15067, 1887 von Krayenbühl, Peterson und Burmeister, sowie Chem. Trade Journ. **16**, p. 41; Chem.-Ztg. 1894, Rep., S. 167; Journ. f. Gasbel. 1896, S. 282 und 291.

Fig. 79.

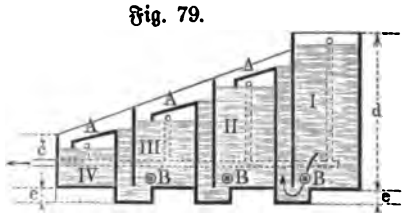
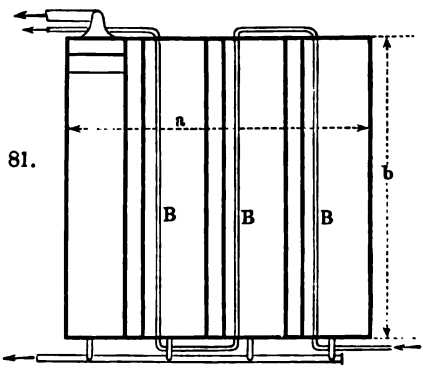


Fig. 80.

Fig. 81.



Nach Girard und de Laire[1]) nehme man die Entwässerung des Theers durch langsames Erhitzen auf 80 bis 90° in großen Kesseln mit Dampfschlange oder mit Doppelwandung vor, in welche Dampf einströmt, oder auch mit Hülfe eines directen Feuers. Die dabei sich verflüchtigenden Oele würden condensirt. Nach 20 bis 30 Stunden sei die Trennung von Theer und Wasser hinreichend vollständig, um das am Boden (?) des Kessels sich ansammelnde Wasser durch einen Hahn ablassen zu können. Der noch warme Theer komme in die Destillirblasen. — Wenn diese Beschreibung richtig wäre, so käme dieses Verfahren ganz auf das oben S. 302 beschriebene heraus; hier wird das eine Entwässerung, im Gegensatze zur Destillation, genannt, was wir gewiß mit Recht schon als eine solche bezeichnet haben. Es gilt aber hiervon eben das, was schon a. a. O. gesagt ist: die Trennung des Destillationsprocesses in zwei Phasen, eine mit Dampf und die andere mit freiem Feuer, man mag sie theoretisch für richtig halten oder nicht, scheint sich in der Praxis nicht bewährt zu haben, denn trotz Girard und de Laire wird sie in keiner der größten Fabriken ausgeübt. Uebrigens ist ihre Beschreibung schon

[1]) Dérivés de la houille p. 7.

dadurch unklar, daß danach das Wasser sich unter dem Theer ansammeln soll, was doch bei Steinkohlentheer nicht möglich ist. Auch in Bolley's Chem. Techn. der Spinnfasern S. 207 findet sich dieser Irrthum — dort ganz offenkundig durch eine Verwechselung zwischen Steinkohlen- und Braunkohlentheer Ebenso giebt unbegreiflicher Weise C. Vincent in Payen's Précis de chimie industrielle (1878), II, 904, das specifische Gewicht des Steinkohlentheers auf 0,85 bis 0,94 an!

Vielleicht die rationellste Lösung der Entwässerungsschwierigkeit ist die folgende, von einer großen deutschen Fabrik beim Anfange der Destillation selbst ausgeführte. Man pumpt daselbst ohne weitere Umstände den Theer, so wie er ist, in die (sehr großen) Destillirblasen ein, und zwar so lange, bis er aus einem gerade unter der oberen Wölbung der Blase angebrachten kleinen Ueberlaufhahne auszulaufen beginnt. Jetzt stellt man das Pumpen ein und beginnt

Fig. 82.

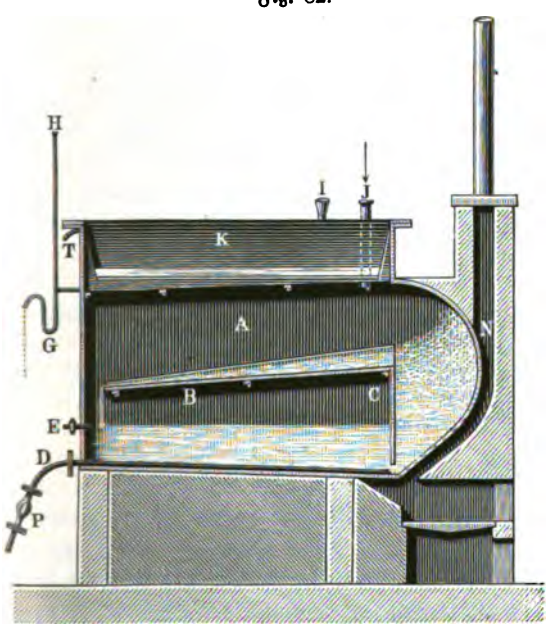
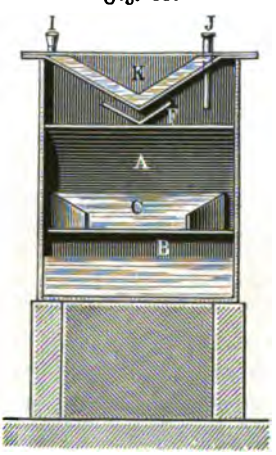


Fig. 83.



zu feuern. Noch ehe der Theer zum Sieden kommt, ist er natürlich ganz dünnflüssig geworden und der größte Theil des Wassers hat sich an seiner Oberfläche angesammelt. Da aber durch die Erhitzung das Volum der Flüssigkeit wächst und ihr Niveau in der Blase steigt, so wird man durch öfteres Oeffnen des vorerwähnten Ueberlaufhahnes den wässerigen Theil abziehen können. Sollte selbst ein wenig Theer mitkommen, so schadet das ja wenig. Was von Dämpfen sich während des Anheizens entwickelt, geht hier so wie so in die Condensatoren und wird dort verwerthet.

Eine besondere Entwässerungsblase (alembic à circulation) ist von Th. Foucault patentirt worden (geliefert von L. Poillon, 158 Boulevard Montparnasse, Paris), gezeigt in Fig. 82 und 83. Es ist ein rechteckiger

Kasten *A*, nur auf einer Seite geheizt, und durch eine senkrechte Scheidewand *C* in zwei ungleiche Hälften getheilt; ebenso durch die schiefe Platte *B*. Der Deckel wird durch eine umgekehrte Pyramide *K* gebildet, in der kaltes Wasser circulirt, welches durch *I* einfließt und bei *T* abfließt. Eine Tropfrinne *F* nimmt die auf der unteren Seite von *K* sich condensirende Flüssigkeit auf. Der Theer tritt bei *J* ein und stellt sich zuerst in beiden Abtheilungen ins Niveau, wo er durch den Hahn *E* regulirt wird. Da er aber nur in der kleineren Abtheilung erhitzt wird, so schwillt er dort auf, steigt und kommt schließlich bis an die schiefe Platte *B*, auf der er sich ausbreitet und abkühlt und in die große Abtheilung fließt, aus der er in die kleine Abtheilung zurückfließt, wo er wieder aufschwillt und nach *B* überfließt, so lange noch Wasser zugegen ist. Der Wasserdampf und die Naphtadämpfe, welche sich beim Erhitzen bilden, condensiren sich bei Berührung mit der abgekühlten Decke zu einer Flüssigkeit, welche in die Rinne *F* tropft und durch das Heberrohr *G* abläuft, während die Gase durch *H* entweichen. Nach einiger Zeit wird die Circulation langsamer; der Theer schäumt und steigt nicht mehr und wird heißer. Er ist jetzt ganz ruhig und kann durch *D* und *P* in die gewöhnlichen Blasen abgelassen werden, worin man ihn ohne alle Gefahr des Uebersteigens destilliren kann.

W. Maxwell (D. R.-P. Nr. 23848) bringt in der Theerblase senkrechte Röhren an, mit oder ohne Anwendung eines Luftdruckrohres, um die Trennung von Wasser, Oel und anderen Flüssigkeiten vom Theer während der Destillation zu erleichtern.

Eine ausreichende Entwässerung des Theers erzielt man durch die Anlage einer genügend großen Theergrube, welche mindestens 100 Doppelwaggons zu fassen vermag und in welche der Theer nicht direct, sondern durch eine Vorgrube mit Scheidewand abgelassen wird.

Vorgängige Reinigung des Theers.

Ein Vorschlag von E. Jacobsen[1]) bezweckt eine vorgängige Reinigung des Theers vor der Destillation. Versetzt man Steinkohlentheer mit etwa dem halben Volumen Schwefelkohlenstoff, so wird sämmtlicher freier Kohlenstoff pulverig abgeschieden; wird von der decantirten Flüssigkeit der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und versetzt man sie dann mit leichtem Petroleumöl, so scheidet sich der Gesammtgehalt an braunem Asphalt ab, während die überstehende Flüssigkeit nach dem Abblasen des Petroleumbenzins ein tief orangegelbes, klares Oel bildet, welches neben Naphtalin auch Anthracen ꝛc. enthält. In ähnlicher Weise kann man Steinkohlenpech von den kohligen und Asphalttheilchen trennen, und da hiervon befreite Kohlenwasserstoffe leichter zu fractioniren sind und weniger auf Kosten der höheren Kohlenwasserstoffe vergast werden, so ließe sich ein ähnliches Verfahren vielleicht auch in der Technik zur Darstellung des Anthracens benutzen. Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin lassen sich schon bei niedriger Temperatur immer wieder gewinnen; der Verlust dürfte unwesent-

[1]) Jacobsen's chem.-techn. Repertorium 1869, II, S. 107; Dingl. Journ. 198, 356.

lich sein (?). Setzt man zu dem Steinkohlentheer direct Petroleumbenzin, so bildet der sich ausscheidende Asphalt mit dem freien Kohlenstoff und einem Theile der Schweröle eine zähe, schwer zu behandelnde Masse; durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin zum Theer wird ein Theil des braunen Asphalts in Lösung gehalten. — Von einer praktischen Anwendung dieses Verfahrens ist uns nichts bekannt; es dürfte zu theuer und feuergefährlich sein; auch dürften der „freie Kohlenstoff" und der „braune Asphalt" wohl schon anthracenhaltig sein.

Construction der Theerblasen.

Zur Destillation des Theers dienen Gefäße von sehr verschiedener Form, welche wir der Kürze wegen allgemein als „Blasen" (tar-stills im Englischen) bezeichnen wollen. Das Material derselben kann nicht zweifelhaft sein. Man könnte von vornherein nur zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen schwanken; aber die Praxis hat durchgängig für das letztere entschieden. Zwar sind schmiedeeiserne Gefäße dem Verbrennen mehr ausgesetzt als gußeiserne, und können bei dem Reinigen von Koks ꝛc. eher auf mechanischem Wege beschädigt werden; dafür kann man aber denselben beliebig große Dimensionen geben, während man bei gußeisernen Blasen auf ziemlich enge Grenzen beschränkt ist, und mithin von vornherein nur bei kleinerem Betriebe an solche denken könnte. Nicht allein wachsen die Schwierigkeiten und gleichzeitig die Kosten des Gusses von hohlen Körpern mit der Vergrößerung derselben in bedeutendem Grade, sondern es ist auch bei sehr großen Gußstücken kaum eine vollkommene Gleichförmigkeit des Gusses zu erreichen. Selbst bei stehendem Lehmguß und bei Anwendung sehr großer Gießköpfe bleibt leicht genug eine Luftblase zurück, welche bei Gefäßen, die dem freien Feuer auszusetzen sind, eine sehr gefährliche Neigung zum Springen an dieser Stelle hervorruft. Auch ein ganz fehlerfreier Guß ist dem Springen noch immer sehr ausgesetzt und darf nie ohne Schutzgewölbe gegen die Stichflamme eingemauert werden. Aber auch dann noch kann eine Unvorsichtigkeit des Heizers ein Springen herbeiführen, und die Folgen desselben sind natürlich um so schlimmer, je größer das Gefäß ist. Bei Schmiedeeisen hingegen kann kein Springen durch unvorsichtiges Feuern stattfinden, wenigstens nicht in Folge von zu plötzlichem Temperaturwechsel (Explosionen durch zu großen Druck im Apparate bei Verstopfung der Auswege sind natürlich immer noch möglich). Allerdings kann das Blech viel eher durch die Stichflamme durchbrennen, als Gußeisen, aber dagegen kann und muß man sich unter allen Umständen durch Schutzgewölbe vorsehen. Es gehört schon eine sehr grobe und lange fortgesetzte Unvorsichtigkeit des Heizers dazu, um das Durchbrennen einer sonst in gutem Zustande befindlichen Blase zu veranlassen, während auch der aufmerksamste Arbeiter das Springen von Gußeisen nicht immer verhüten kann.

Man muß ferner berücksichtigen, daß die Wandstärke gußeiserner Blasen mindestens drei- oder viermal so groß als solche aus Kesselblech sein muß; dies macht die ersteren nicht nur weit theurer als die letzteren, sondern bewirkt auch

mehr Brennmaterialienverbrauch zur Heizung. Endlich ist es noch ein großer Vorzug des Schmiedeeisens, daß man Risse und Löcher durch Aufsetzen von Blechen ausbessern, oder einzelne Bleche ganz auswechseln kann, während ähnliche Reparaturen bei Gußeisen fast nie thunlich sind.

Wenn man die schmiedeeisernen Blasen vor der schädlichen Einwirkung der Stichflamme durch ein Schutzgewölbe bewahrt, so halten sie sich, gesetzt, daß sie überhaupt und namentlich beim Reinigen vorsichtig behandelt werden, sehr lange. Im Allgemeinen kann man rechnen, daß eine neue Blase bei gut geleitetem Betriebe vier bis fünf Jahre ohne erhebliche Reparatur aushalten kann und immer wieder ebenso lange nach jeder gründlichen Reparatur. Aber dies hängt auch sehr davon ab, in welchem Maße die Blase beansprucht wird: arbeitet man ausschließlich auf Hartpech, so ist die Abnutzung durch Hitze natürlich größer, als wenn man die Destillation nur bis zu Weich- oder Mittelhartpech führt. Ebenso spielt dabei die Art der Einmauerung der Blase eine Rolle: läßt man das Feuer frei den Boden der Blase bespülen, so ist die Gefahr, durch die Stichflamme das Kesselblech zu zerstören, größer, als wenn man, wie dies häufig geschieht, den ganzen Boden mit einem Gittergewölbe unterfängt, so daß er gar nicht von der directen Flamme berührt wird und so zu sagen nur in einem heißen Luftbade liegt. Freilich ist in letzterem Falle der Brennstoffverbrauch größer, so daß man vielfach von der Anwendung dieses Schutzgewölbes absieht und durch häufiges Reinigen der Blasen oder mechanische Vorrichtungen der Gefahr des Ansetzens von Kesselbrand vorbeugt, denn nur dieser ist, wie bei Dampfkesseln der Kesselstein, die alleinige Ursache der Zerstörung.

Zmerzlikar[1]) fand, daß Blasen der Rütgers'schen Fabriken in Oberschlesien starke Corrosion am Boden und in der Zarge zeigten. Während Blasen aus steyrischem Blech 500 bis 700 Destillationen aushielten, waren andere schon nach einigen Operationen unbrauchbar. Eine Untersuchung des Blechs ergab einen Phosphorgehalt von 0,04 und einen Kohlenstoffgehalt von 0,08 Proc., ein Ergebniß, das nicht ungünstig genannt werden darf, da ein höherer Kohlenstoffgehalt wegen der damit verbundenen Steigerung der Sprödigkeit von den Blechfabrikanten nicht verlangt werden darf.

Von allgemeinen Regeln für die Construction der Blasen ist weiter Folgendes zu beachten. Die Blechstärke des Blasenmantels braucht in der Regel 10 mm nicht zu übersteigen: bei den allergrößten (20 bis 25 t fassend) wird man wohl auf 13 mm gehen müssen. Die Deckelbleche müssen ganz ebenso dick wie die Bodenbleche (15 bis 18 mm) sein, da sie sich noch schneller abnutzen (s. unten). Selbstverständlich müssen die einzelnen Bleche mit einander gut vernietet und die Nähte gut verstemmt sein. Trotzdem zeigen die letzteren gerade bei neuen Blasen oft eine Neigung zum Lecken, wenn gegen das Ende der Destillation die Temperatur sehr hoch gestiegen ist. Man erkennt dies durch eine an den Nähten oder Nietstellen hinlaufende Flamme; es findet stets

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893, S. 310; Wagner-Fischer's Jahresber. 1893, S. 520.

nur am Boden statt und kann durch einmaliges Verstemmen für lange Zeit vollständig beseitigt werden. Auch ohne dies setzt sich bald Koks in die Nähte und macht sie vollkommen dicht, so daß man jenes Lecken gerade am ehesten nach einer recht gründlichen Reinigung der Blase bemerkt. Eine Gefahr für die Sicherheit derselben ist dabei überhaupt nicht vorhanden. Ganz dasselbe gilt von den später zu erwähnenden Blasen für Leichtöl, Benzol 2c.

Ueber die zweckmäßigste Form einer Theerblase existiren bedeutende Meinungsverschiedenheiten. Früher nahm man dazu, was sich eben darbot, namentlich alte Dampfkessel von beliebiger Form. Meist war dies eine schlechte Oekonomie; man büßte durch vermehrten Brennmaterialienverbrauch, längere Arbeitsdauer, häufigere Reparaturen und öfteres Uebersteigen des Inhaltes das Vielfache von dem ein, was neue Blasen von zweckmäßigster Form gekostet haben würden. Aber gerade darüber, welche als solche anzusehen sei, ist man auch in den neuesten und besten Fabriken nicht einig. Im Folgenden sind diejenigen Blasenformen beschrieben, welche heute in den besseren Fabriken angetroffen werden.

Die in England und Deutschland fast allgemein übliche Form ist die eines stehenden Cylinders von ungefähr gleicher Höhe und Durchmesser, mit einem nach oben gewölbten Deckel und einem ebenfalls nach oben, also concav, gewölbten Boden. Der letztere wird darum einem flachen Boden allgemein vorgezogen, weil bei größerer Steifigkeit des Bodens (was besonders wegen der hohen Temperatur am Schlusse wesentlich ist) die Heizfläche eine größere als bei flachen Böden ist. Auch vermag ein solcher Boden der Ausdehnung und Zusammenziehung des Eisens bei den starken hier unvermeidlichen Temperaturwechseln ohne bleibende Deformation zu folgen, während ein flacher Boden sich leicht werfen oder gar reißen könnte. Letzteres würde auch bei nach außen gewölbten Böden vermieden werden; aber diese würden ein lange nicht so günstiges Verhältniß zwischen Kesselinhalt und Heizfläche geben, als die nach innen gewölbten, sind nicht so leicht einzumauern, und sind schon darum nicht brauchbar, weil man bei dieser Form nicht gut das Pech vollständig durch einen Hahn ablassen kann.

Man macht solche Blasen stets von bedeutender Größe, erstens um weniger Arbeitslohn für Feuerung und Aufsicht zu brauchen, zweitens weil die Trennung der Producte nach ihren Siedepunkten um so leichter möglich ist, je größer das Quantum ist, welches bei jeder Operation behandelt wird. Die kleinsten Blasen dieser Art dürften auf eine Füllung von 6 t Theer eingerichtet sein, und manchmal zieht man diese Dimension absichtlich vor, weil man die Beschickung dann in 10 bis 12 Stunden abarbeiten und mithin Nachtarbeit vermeiden kann. Derartige Blasen werden von Alkali Report 1893, p. 74 sehr empfohlen, weil die Ueberwachung der Nachtarbeit durch verantwortliche Persönlichkeiten fortfällt.

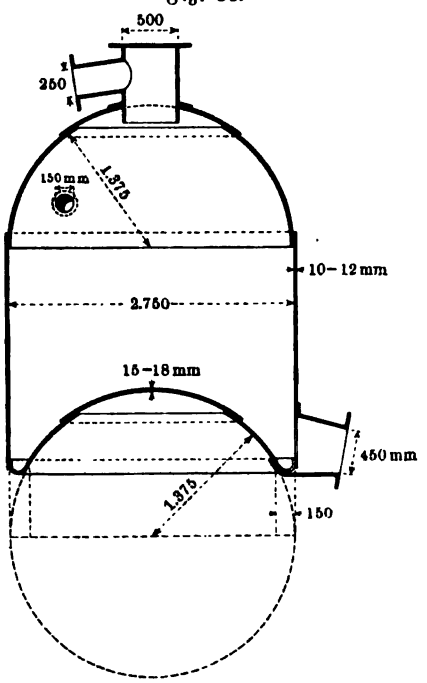
Die großen englischen Werke arbeiten in der Regel mit Blasen von 10 bis 20 t Inhalt, seltener darüber, und in Deutschland finden sich sogar Blasen von 25 t, in seltenen Fällen sogar bis 40 und 50 t im Gebrauche. Blasen von solch' großen Dimensionen sind aber kaum rationell; wenngleich sie auch

bedeutend weniger Brennstoff als kleinere Blasen gebrauchen, so ist doch die Dauer des Abtriebes eine zu lange und die Gefahr des Undichtwerdens eine größere. Thatsächlich geht man daher auch hier von der Anwendung derartiger Blasen mehr und mehr ab und läßt neue Blasen höchstens bis zu einer Capacität von 15 t bauen. Ein großer deutscher Theerdestillateur unterbricht selbst in solchen Blasen die Destillation zur Nachtzeit und will kleinere Blasen einführen, die sich in 12 Stunden abtreiben lassen, lediglich, um die Nachtarbeit zu umgehen, die er, in den ersten Perioden wenigstens, für zu riscant hält.

Die Regel für deutsche Verhältnisse bilden aber Blasen von 15 bis 20 t Inhalt. Diese haben einen Durchmesser von etwa 2,75 bis 3,25 m und eine etwa eben solche Mantelhöhe.

Nach Watson Smith sollte jede neue Blase probirt werden, ob sie vollkommen dicht ist, indem man sie, nachdem sie auf ihren Sitz gebracht worden ist, mit einem Dampfkessel in Verbindung bringt, und nach Verschluß sämmtlicher Oeffnungen Dampf von etwa $2^1/_2$ Atmosphären einbläst (selbstredend muß ein Lufthahn offen bleiben, bis alle Luft verjagt ist). Man kann sich so überzeugen, ob alle Fugen dicht sind.

Fig. 84.



Einer der größten deutschen Theerdestillateure hält von dieser Druckprobe, die geeignet ist, die Blasen schon vor ihrer Verwendung zu beschädigen, nichts; er ist zufrieden, wenn sie, ganz mit Wasser gefüllt oder bei einem Ueberdruck von höchstens $^1/_2$ bis 1 Atm., dicht bleiben. Dagegen legt er den größten Werth auf die gute Qualität der Bodenbleche, von welchen er vor ihrer Verwendung Zerreißproben ausführen läßt. Auch uns will es scheinen, daß dies wichtiger ist, um so mehr, als die Blasen bekanntlich nicht unter Druck zu arbeiten haben.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist auch die Construction des Blasenbodens bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen den auf ihm lastenden, nicht unbedeutenden Druck. Wie aus der beigefügten Abbildung (Fig. 84) ersichtlich ist, bildet derselbe eine Halbkugel von gleichem Durchmesser wie der Cylindermantel der Blase, deren Ränder, nach oben umgekrempelt, mit dem letzteren vernietet sind. Mit dem Umkrempeln des Bodens verbindet man einen

doppelten Zweck: erstens wird der Boden elastischer, ohne an Widerstandsfähigkeit einzubüßen und beansprucht daher nicht so sehr das Blech des Cylindermantels, und zweitens vermeidet man dadurch die Bildung des keilförmigen, todten Raumes zwischen letzterem und dem Blasenboden, mit welchem man in der Praxis die unliebsamsten Erfahrungen gemacht hat. Dieser keilförmige Raum setzt sich, da der Ablaßhahn für das Pech nicht an seiner tiefsten Stelle angebracht werden kann, sehr bald mit Pechkoks zu, welcher so hart wird, daß er selbst mit Meißel und Hammer sich nicht entfernen läßt, und daher Veranlassung zum Durchglühen und Brüchigwerden des Bleches an jener Stelle giebt. Bei der in Fig. 84 gegebenen Construction ist es dagegen ermöglicht, den Ablaßstutzen bequem mit dem Blasenboden zu verlaschen, was zur Folge hat, daß kein Pech in der Blase beim Ablassen zurückbleibt und der Boden sich in allen seinen Theilen leicht reinigen läßt.

Boden wie Haube der Blase bestehen aus je einem Kugelabschnitt und vier bis fünf Kugelsegmenten, welche durch doppelte Nietreihen auf einander befestigt sind. Die Schwierigkeiten, auf welche Watson Smith (s. 3. Aufl., S. 178) bezüglich des Aufnietens des gußeisernen Helmes aufmerksam macht, bestehen für deutsche Blasen demnach nicht. Neuerdings werden für Blasen bis 2750 mm Durchmesser auch Böden, welche aus einem Stück getrieben sind, geliefert. Nach unseren Erfahrungen halten derartige Böden aber weniger gut, als solche, die aus mehreren Stücken zusammengenietet sind, weil bei den letzteren die doppelte Lage Blech an den Nietstellen eine vorzügliche Versteifung bildet.

Sämmtliche Verdichtungsstellen an der Blase, wie Mannlochdeckel, Flanschen 2c., werden durch Unterlegen mit Asbestpappe abgedichtet; die Verwendung irgend eines Kittes zu diesem Zwecke ist gänzlich ausgeschlossen, da ein solcher in Folge der unvermeidlichen Ausdehnung des Eisens unter dem Einflusse der Wärme niemals dicht bleibt.

Ganz abweichend von der erwähnten gewöhnlichen Form der Theerblasen ist die von liegenden Cylindern nach Art von Dampfkesseln, wie sie in einzelnen Fabriken vorhanden ist, und auch von Girard und de Laire beschrieben wird. Diese haben natürlich geringere Durchmesser (selten viel über 2 m), aber größere Länge als die stehenden Blasen. In einer deutschen Fabrik verwendet man liegende Blasen von 18 t Fassung mit zwei oder mehr Helmen, welche nach dortiger Aussage sehr gut arbeiten. In einer anderen Fabrik befinden sich solche Blasen für 22 t, welche 48 Stunden zum Abtreiben einer Beschickung brauchen, abgesehen von der Zeit zum Füllen und Abkühlen, so daß man nur zwei Operationen pro Woche machen konnte. Hier sind die Bleche 12 mm unten und 14 mm oben dick, letzteres darum, weil sie da, wo sie nicht in Berührung mit Theer oder Pech stehen, mehr leiden und dünner werden, als die Bodenbleche — eine Beobachtung, welche Lunge in England bei den stehenden Blasen bestätigt fand. Wir kommen auf diesen Umstand später noch zurück.

Die Einmauerung der liegenden Blasen geschieht am besten in der Weise, daß die Flamme den Boden der Blase auf etwa zwei Drittel ihrer Länge nicht

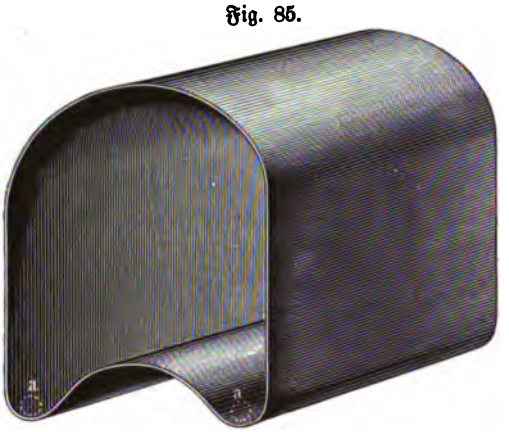
unmittelbar berührt, sondern durch ein durchbrochenes Schutzgewölbe davon getrennt ist; das letzte Drittel wird von der Flamme direct berührt, wobei der Boden des Feuercanals etwa 30 cm vom Boden der Blase entfernt ist.

In Amerika ist die gewöhnlichste Form der Theerblasen ebenfalls die von horizontalen Cylindern, verfertigt aus Stahlblech von 8 mm, mit nur einer Nietreihe an der Oberseite, etwa 9000 Liter haltend.

Nach unserer Meinung sind liegende Blasen durchaus nicht den stehenden vorzuziehen; sie arbeiten weit langsamer und sie verbrauchen unvergleichlich mehr Heizmaterial. In einer Fabrik, wo liegende Blasen angewendet werden, hat man einen Verbrauch von 1 t Kohle, oder dem Aequivalent davon an anderem Brennstoff, auf 5 t Theer, während in anderen Fabriken, wo man stehende Blasen hat, nur ein Drittel so viel Brennstoff verbraucht wird.

Eine ganz eigenthümliche Form haben die Blasen der Pariser Gasanstalt. Es sind dies kofferförmige Kessel, mit nach innen eingebogenem Boden, der aber nicht, wie bei den gewöhnlichen Blasen, scharf von den Seiten aufsteigt, sondern in sanfter Krümmung in diese übergeht. Sie fassen nur 6500 kg Theer. Die Feuerzüge laufen in zwei seitlichen Canälen rings herum. Die Gestalt der Blasen wird durch die Fig. 85 klarer werden, welche aber nur das Princip, nicht die wirkliche genaue Form der Blasen wiedergiebt. Nach der in Paris gegebenen Auskunft ziehe man diese Form von Blasen darum allen anderen vor, weil dabei der geringste Schaden durch Ausdehnung und Zusammenziehung des Eisens bei den Temperaturveränderungen geschehe. Sonst wüßte man in der That keinen Grund für diese Construction anzugeben, welche von vornherein mit dem Nachtheile behaftet ist, daß man zwei Ablaßhähne (einen für jede Seite, wie bei *a* angedeutet) braucht; aber gerade jener Grund scheint durchaus nicht stichhaltig. Nach den vielfachen von uns in Deutschland und England darüber eingezogenen Erkundigungen findet man nirgends bei den sonst üblichen Blasenformen irgend welche Risse oder Verbiegungen in Folge von Temperaturschwankungen, und erklärt überall die Pariser Form für sehr unzweckmäßig.

Fig. 85.



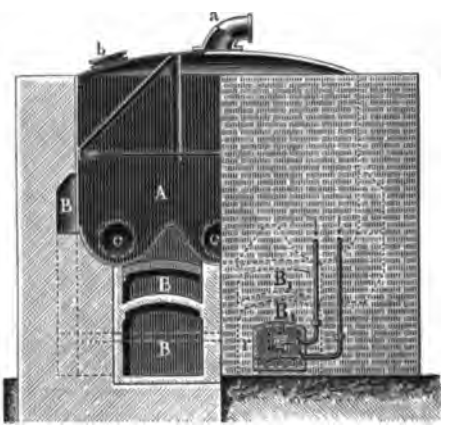
Um übrigens die Betrachtung dieser Art Blasen gleich hier zu Ende zu bringen, sei bemerkt, daß sie in folgender Art eingemauert sind. Der Boden ist wie gewöhnlich durch ein Gewölbe vom Feuer abgeschlossen. Dieses geht zweimal um die Blase herum; im unteren Feuercanal trifft die Flamme nicht direct auf das Eisen der Blase, sondern diese ist durch einen dünnen Chamotte-

stein dagegen geschützt. Im oberen Canale dagegen ist das bloße Eisen dem Feuer ausgesetzt. Wir haben eine ähnliche Einrichtung nirgends anders angetroffen, vielmehr überall gefunden, daß das Feuer den Umfang der Blase gleich direct, ohne Verkleidung durch Chamottesteine, berührt, was auch ganz unnöthig scheint, nachdem die Stichflamme bereits an das Bodengewölbe ihre zu große Hitze abgegeben hat. Girard und de Laire[1]) und Wurtz[2]) erwähnten einer Einrichtung, von der man annehmen sollte, daß sie, wenn irgendwo, gerade in Paris gefunden werden würde, nämlich daß man, wenn das Niveau des Theers in der Blase sinke, die oberen Züge abschließe, und das Feuer nur in den unteren circuliren lasse, um eine Ueberhitzung der Blasenwände zu vermeiden. Dem widerspricht aber schon der gerade vorhergehende Satz, wonach die Feuerzüge überhaupt nur den unteren Theil der Blase erhitzen sollen, wonach also die eben erwähnte Einrichtung gar nicht nöthig wäre. Man hat Lunge denn auch in der Pariser Gasanstalt versichert, daß daselbst keine derartige vorhanden sei, und sie wird auch nirgend anderswo gefunden. Man legt eben die Feuerzüge von vornherein so an, daß ihr oberster Rand selbst zu Ende der Destillation noch immer unter dem Niveau des Peches bleibt, welches ja mindestens die Hälfte vom Volumen des Theers einnehmen wird.

Dieser Pariser Form wird von Kissel[3]) vor allen anderen Blasenformen der Vorzug gegeben. Die auf seiner Fabrik in Betrieb befindlichen Blasen sind aus Schmiedeeisen hergestellt, der nach innen gewölbte Boden besteht aus bestem Holzkohleneisen. Ihre Dimensionen sind: Länge 5 m, Breite 2 m, Höhe vom tiefsten Punkte bis zur Scheitelhöhe 2,70 m. Die Beschickung dieser Blasen beträgt 20 bis 30 t Theer.

Eine andere Form von Kofferkesseln, welche in den Petroleum-Raffinerien zu Baku gebraucht wird, beschreibt Engler (Fig. 86 und 87, a. f. S.)[4]). Dieselben sind bis 7 m lang, 4 m breit und 3 m hoch, *aa* sind die (drei) Helme, *b* das Mannloch, *cc* drei Ablaßstutzen für die Rückstände. Die Anordnung der Streben im Inneren ist aus den Schnitten klar zu ersehen. Es sind zwei Feuerstellen *rr* vorhanden für flüssige Rückstände (auch bei Theerblasen hat man die Feuerung mit Kreosotöl an manchen Orten zu Zeiten eingeführt). Die Flamme streicht zuerst durch die überwölbten Züge BB_1, wendet

Fig. 86.

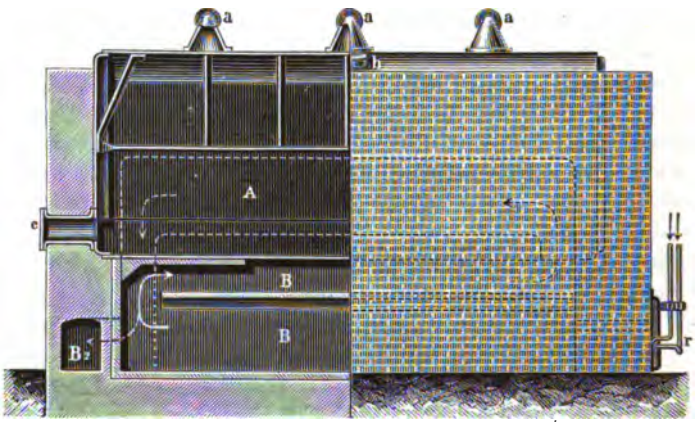


[1]) Dérivés de la houille, p. 8. — [2]) Matières colorantes, p. 23. — [3]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893, S. 61. — [4]) Dingl. polyt. Journ. 260, 435.

sich am Ende des Kessels wieder nach vorn, steigt in die Höhe, kehrt an beiden Seiten des Kessels zurück und fällt dann hinab in den nach dem Schornstein führenden Canal B_2.

Wollte man diese Blase zum Destilliren von Theer verwenden, so müßten die Ablaßstutzen *c* nicht an der Stirnwand, sondern an der Bodenfläche angebracht werden, damit das Pech vollständig abgelassen werden könnte, was bei

Fig. 87.



Petroleum, dessen hinterbleibender Rückstand nicht fest wird, von geringerer Bedeutung ist.

Lennard[1]) ist eine Blase patentirt, bestehend aus einem Cylinder von 6 m Länge und 2,25 m Durchmesser, versehen mit einem Rührwerk und eingemauert in einen Ofen mit drei Feuerthüren.

E. Berninghaus (D. R.-P. Nr. 4586) empfiehlt ebenfalls eine horizontale Blase mit Rührapparat, welcher einer Schiffsschraube ähnlich sieht.

Horizontale und verticale Blasen mit Rührwerk, wie solche namentlich in Schottland und auch auf einzelnen Theerdestillationen des Continents in Anwendung sind, werden wir in Fig. 106 bis 108 zeigen.

Die verschiedenen zu einer Theerblase gehörigen Theile werden am besten gleich im Zusammenhange mit der Erklärung der Fig. 88 bis 90 beschrieben werden. Diese stellen eine stehende Blase zur Destillation von etwa 25 Tonnen Theer vor, deren Einzelheiten, sowie diejenigen ihrer Einmauerung, nicht die Copie einer speciellen irgendwo befindlichen Einrichtung, sondern aus den uns am vortheilhaftesten erscheinenden Zügen der verschiedenen, in Deutschland und England gebräuchlichen Einrichtungen combinirt sind. Es ist also jeder einzelne hier (wie im Folgenden) angegebene oder abgebildete Theil wirklich in einer oder der anderen der besten und größten Fabriken im Gebrauch.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 239.

Fig. 88.

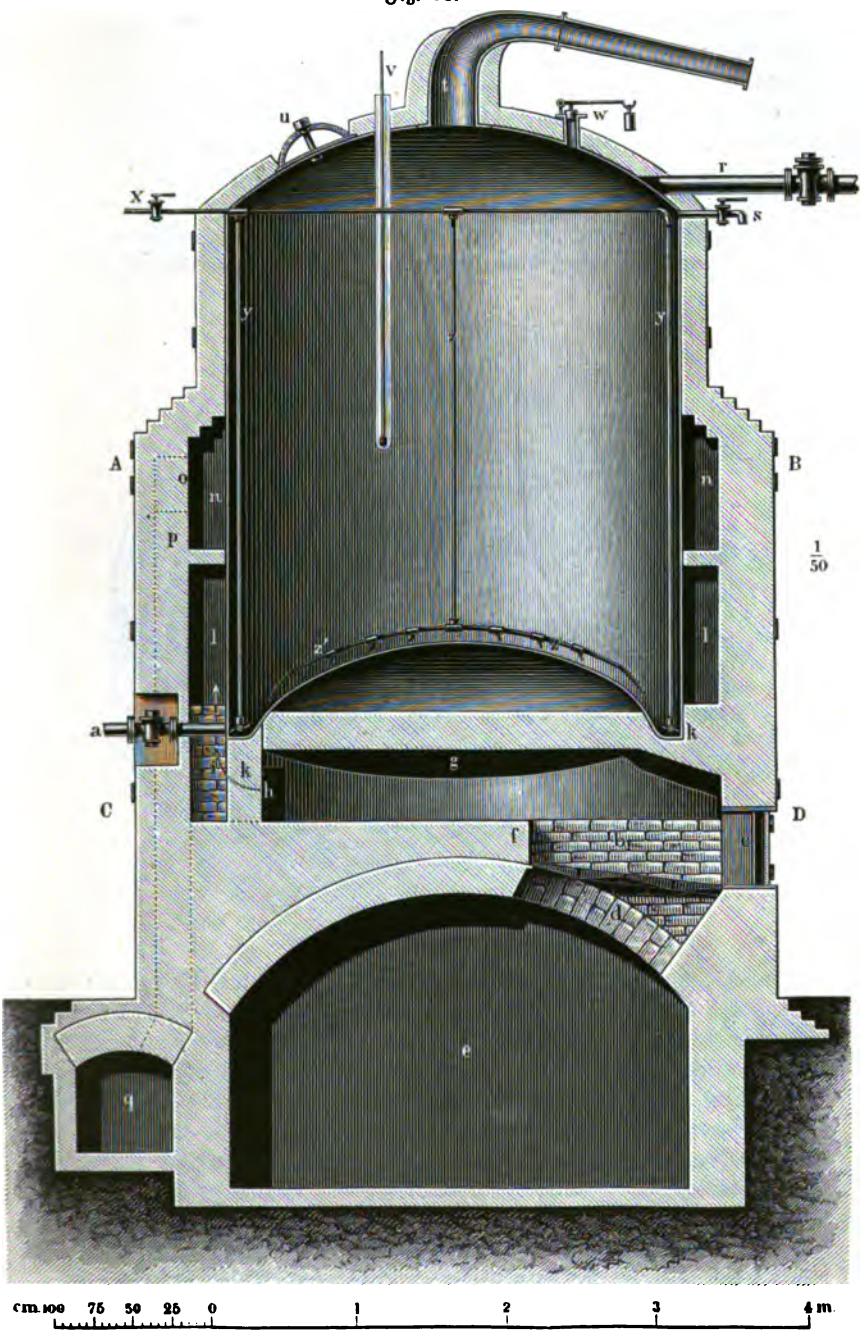
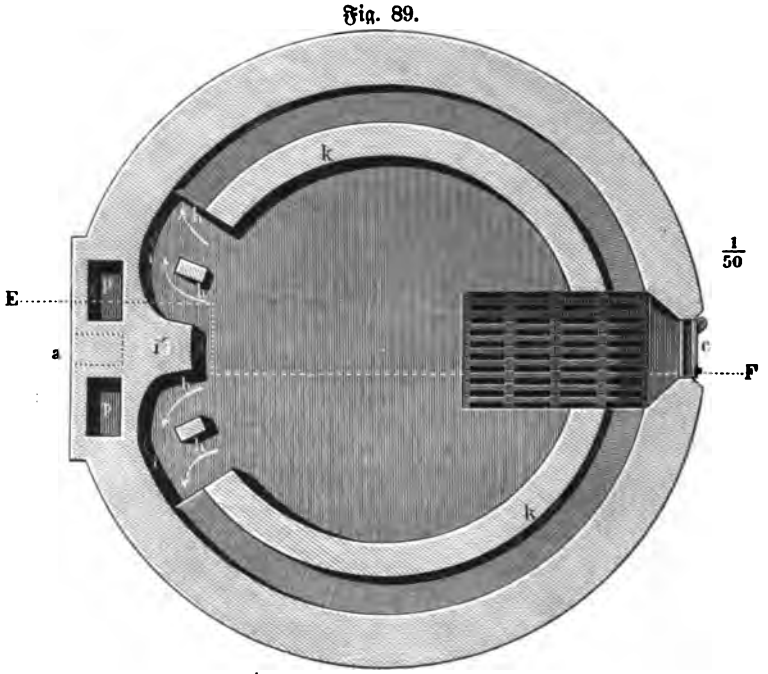

v
t
u
w
r
x
s
y
z
y
A
o
n
p
B
n
1/50
l
z'
l
a
k
h
g
k
h
C
D
f
d
e
q
cm. 100 75 50 25 0 1 2 3 4 m.

Fig. 88 ist ein Querschnitt nach der Linie *EF* der Grundrisse, Fig. 89 ein Horizontalschnitt durch *CD* der Fig. 88, Fig. 90 ein Horizontalschnitt durch die Blase selbst, nach *AB* der Fig. 88, alles in $^1/_{50}$ natürlicher Größe. Die Blase ist hier 3 m weit und 3,5 m hoch (ohne Dom), von 10 mm starkem Kesselblech. Die Einwärtswölbung des Bodens entspricht annähernd der Auswärtswölbung des Deckels. Man kann der Blase eine ganz unbedeutende Neigung nach der Seite des Ablaßhahns *a* zu geben, welcher jedenfalls so dicht wie möglich über dem Boden oder sogar in dem flachen Theile desselben angebracht sein muß. Dies ist namentlich zu empfehlen, wenn man auf hartes Pech arbeitet; wo man, wie in Deutschland gewöhnlich, weiches

Fig. 89.

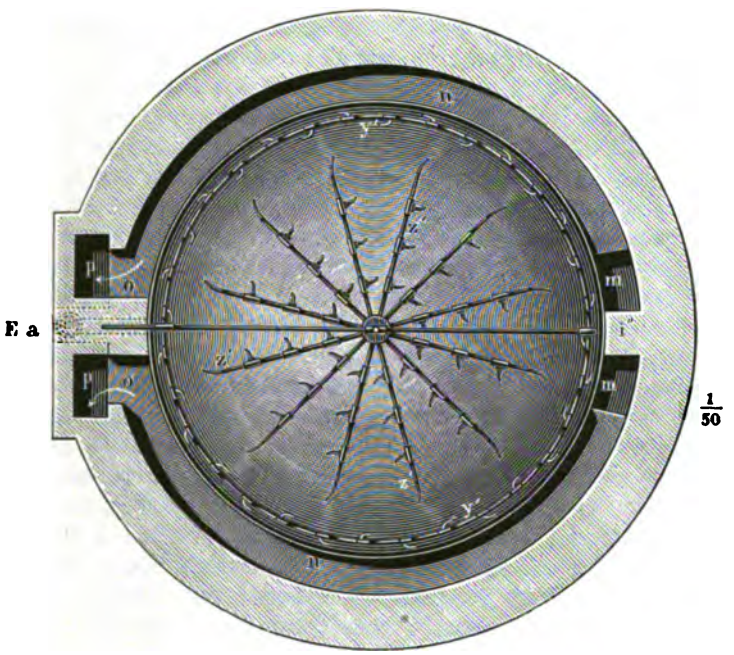


Pech macht, ist es nicht so dringend nöthig. Die Art und Weise, wie der Ablaßstutzen an der Blase befestigt wird, geht aus Fig. 84 auf S. 312 hervor.

Die Blase wird durch den Feuerrost *b* erhitzt, welcher natürlich der Beschaffenheit des zu verwendenden Brennmaterials angepaßt sein muß. Meist feuert man mit Kleinkohle, bisweilen jedoch (namentlich wo die Gasfabriken ihren eigenen Theer destilliren) mit Koks. Letzteres kann der Blase dann schaden, wenn man ihren Boden nicht durch ein denselben völlig vom Feuer abschließendes Gewölbe schützt; doch soll die Anwendung von Dampf zu Ende der Operation selbst in diesem Falle die Feuerung mit Koks ermöglichen. Zuweilen, wenn die Verwerthung der Schweröle gar zu schwierig ist, wird mit diesen selbst gefeuert; die dazu dienenden Einrichtungen sind in dem vierten Capitel beschrieben worden.

Der Feuerraum ist durch eine Thür *c* von der Außenseite zugänglich, und man wird selbstverständlich da, wo eine Anzahl von Blasen arbeiten, dieselben in einer Reihe anlegen, so daß die Feuerthüren alle nach vorn hin zeigen; jedenfalls nach der entgegengesetzten Seite, wie der Ablaßhahn *a* für das Pech. In den meisten Fällen findet man die Aschenfälle, wie sonst gebräuchlich, durch eine große Oeffnung gerade unter der Feuerthür mit der äußeren Luft communicirend. Auf unserer Zeichnung ist aber die Einrichtung einer der größten englischen Fabriken angenommen, in welcher die Mauer unter den Feuerthüren nach vorn geschlossen ist, und die Aschenfälle sämmtlich durch eine Oeffnung *d* mit einem großen, überwölbten Canale *e* communiciren, welcher unter der

Fig. 90.



ganzen Blasenreihe hinläuft und nur von beiden Enden der Batterie aus zugänglich ist. Dies gewährt völlige Sicherheit gegen Feuersgefahr für den Fall, daß der Theer in der Blase überkochen, die Vorlagen erfüllen und aus diesen auslaufen sollte. Allerdings kann man sich gegen diese Gefahr auch anderweitig schützen, z. B. wenn man die Vorlagen so anlegt, wie es weiter unten beschrieben werden soll, wobei selbst beim Uebersteigen von Theer gar nichts davon an die Blasenfeuerung kommen kann. Aber die hier gezeichnete Einrichtung ist auch wirksam im Falle eines zufälligen Röhrenbruches, und namentlich, wenn das Helmrohr springen sollte; die massenhaft ausströmenden Theerdämpfe können sich dann nicht, wie bei einem gewöhnlichen Feuer, im Aschenfall entzünden. Auch gestattet der unterirdische Canal *e* große Reinlichkeit. —

Recht gut ist es, wenn unter dem Roste ein Dampfrohr mündet, um den Zug zu befördern, Ueberhitzung des Rostes und des Feuerraumes zu verhüten und dadurch Schlackenbildung zu vermeiden.

Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *f* und unter dem Gewölbe *g* hin. Letzteres ist als Tonnengewölbe von der kreisförmigen Mauer *kk* aus geschlagen, auf welcher die Blase ruht, und schließt deren Boden vollständig von der Stichflamme ab. Der Raum zwischen *g* und dem Boden der Blase ist nur ein Luftbad, dessen Temperatur durch die unter *g* spielende Flamme allerdings stets hoch erhalten wird, aber nie übermäßig steigen kann. In *g* speichert sich so viel Hitze auf, daß man in dem letzten Stadium der Operation gar nicht mehr zu feuern braucht, namentlich wenn man dann mit Dampf arbeitet oder evacuirt. Das Gewicht der Theerblase, welche auf der Ringmauer *kk* ruht, macht diese letztere zu einem sicheren Widerlager für das Schutzgewölbe, welches sonst ganz unabhängig von dem Feuerungsmauerwerk ist und daher ohne Störung desselben erneuert werden kann, wenn es ausgebrannt ist. Die Flamme zieht dann weiter durch vier Füchse *hh* in zwei verticale Canäle *ii*, um an den Cylindermantel der Blase zu gelangen. Der massive Pfeiler *i'* zwischen den Canälen *ii* setzt sich bis ganz oben hin fort. In ihm liegt, vor dem Feuer geschützt, aber durch die unmittelbar daneben hin laufenden Canäle *ii* und *pp* warm gehalten, das Rohr, welches den Ablaßhahn *a* mit der Blase verbindet, dieses muß von genügender Weite (35 bis 50 cm Durchmesser) sein, damit es von Pech leicht gereinigt werden und im Nothfall auch zum Befahren der Blase dienen kann. Bei engeren Röhren zeigt sich außerdem leicht die Gefahr des Verstopfens, was beim Ablassen des Pechs sehr störend sein kann. Der Pfeiler *i'* zwingt die Flamme, sich in einen rechten und linken Strom zu theilen, welche in dem Ringcanale *ll* um den untersten Theil der Blase herumgehen, vorn durch den Pfeiler *i''* an der Vereinigung gehindert werden, durch die Füchse *mm* in den oberen Ringcanal *nn* treten, wieder nach hinten gehen und durch *oo* in die senkrechten Schächte *pp* münden, welche mit dem Hauptrauchcanal *q* communiciren. Die Schächte *pp* werden an geeigneten Stellen durch Register unterbrochen, vermittelst derer man eine gleichförmige Erwärmung beider Seiten der Blase sichern kann. Bei niedrigeren Blasen würde man mit einem einzigen Ringcanale ausreichen, dessen Abfallschächte dann vorn, d. h. an der Seite der Feuerung, angebracht sein müßten. Die beste Weite des Ringcanals ist etwa 225 bis 300 mm.

Die Umfassungsmauer muß, soweit die Feuercanäle laufen, mindestens 0,38 m stark sein, und sollte dann noch (wie in Fig. 88 angedeutet) durch einige starke Bandagen armirt sein. Oberhalb der Feuercanäle ist die Blase zum Schutze vor Wärmestrahlung mit einer 0,22 m dicken Mauer umgeben; diese setzt sich auch noch über den Deckel und am besten auch noch über den ansteigenden Theil des Helmes *t* fort. Ein solcher Schutz gegen zu schnelle Abkühlung ist um so nöthiger, wenn, wie das zu empfehlen ist, die Theerblasen ganz im Freien stehen oder doch nur mit einem leichten Wetterdache, etwa von gewelltem Eisenblech, bedeckt, sonst aber frei sind. Etwaige Explosionen oder Brände sind dann viel weniger zerstörend, als wenn sich die Blasen in

einem massiven Gebäude befinden. Wenn die Blasen frei stehen, überzieht man das Mauerwerk am besten mit geschmolzenem Pech zum Schutze gegen Regen.

Zur Ausrüstung der Blase gehören folgende Stücke. Die Füllung geschieht durch das mit Schieberhahn oder sonst verschlossene Gußeisenrohr *r*, das man gern recht weit (0,15 m) nimmt, um nicht zu viel Zeit mit dem Füllen der Blase zu verlieren. Wo man nicht den Theer einpumpt, sondern ihn von einem höher gelegenen Reservoir einfließen läßt, bringt man wohl auch nur ein Fülloch an, das man später durch einen conischen Eisenpflock oder eine Schraube verschließt. Daneben hat man zuweilen ein Loch, durch welches man zugleich auch den Flüssigkeitsstand messen kann; besser als beides aber ist ein 25 mm weiter Ueberlaufhahn *s*. Durch diesen entweicht zuerst Luft; kommt Theer, so hört man sofort mit der Speisung auf und schließt *s*. Es ist aber schon oben (S. 307) angegeben worden, daß man nach dem Anheizen, während dessen sich das Wasser oben auf dem Theer ansammelt, das erstere von Zeit zu Zeit durch Oeffnen von *s* entfernen kann, was für den Gang der Arbeit von sehr großem Vortheil ist.

Verwendet man zum Heben des Theers Preßluft und einen Montejus von geeigneten Dimensionen, so braucht man nur eine Oeffnung, weil die Messung des Theers schon vor dem Einfüllen in die Blasen erfolgt. Es ist dies nicht ohne großen Vortheil, weil man, aus später zu erörternden Gründen, mit Anbringung von Stutzen und Oeffnungen an den Blasen möglichst sparsam umgehen soll. Das Steigrohr vom Montejus zur Blase kann in diesem Falle außer zum Füllen noch den verschiedenen anderen Zwecken, als Abziehen des Ammoniakwassers vom erwärmten Theer, sowie als Ueberlaufrohr beim Steigen des Theers dienen.

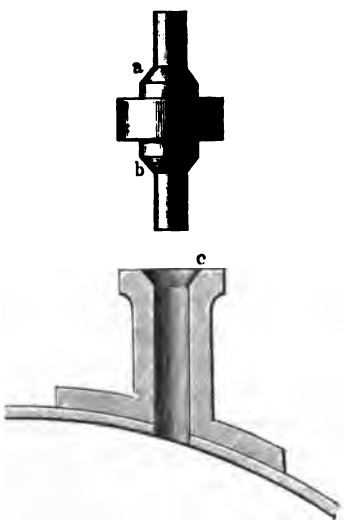
Zum Ablassen des Pechs dient der Hahn *a*, von welchem schon früher die Rede war, und welcher später noch genauer beschrieben werden soll. Statt diesen durch ein Rohr von 0,10 m Weite, wie hier, mit der Blase zu verbinden, bringt man besser an dieser einen größeren, etwa 0,3 bis 0,4 m weiten Stutzen an, welcher durch das Mauerwerk nach außen vorragt und in welchem der Hahn *a* direct steckt. Wenn die Einmauerung des Stutzens wie hier gemacht ist, bleibt das Rohr stets heiß genug, um das Pech darin nie erstarren zu lassen. Man kann aber auch ohne einen Hahn arbeiten, wenn man das Pech mittelst eines Steigrohres durch Dampf herausdrückt (vergl. später), was aber durchaus keinen Vortheil bietet.

Die Dämpfe werden durch den gußeisernen Helm *t* abgeleitet, welcher sich von 0,3 m bis auf 0,15 m verjüngt und dann in ein gleich weites, zum Kühlbottich führendes Eisenrohr fortsetzt. Man bringt bisweilen an der Basis des Helmes im Inneren eine Rinne an, welche die in dem aufsteigenden Theile des Helmes sich condensirenden Flüssigkeiten direct nach außen führt, um sie nicht wieder in die Blase zurücktropfen zu lassen, was ein Aufschäumen hervorrufen kann. Diese Einrichtung ist kaum nöthig, wenn man den aufsteigenden Theil des Helmes mit schlechten Wärmeleitern umgiebt. Zuweilen, aber nur hier und da, mündet in den Helm ein Dampfrohr, um denselben bei vorkom-

menden Verstopfungen durch Durchblasen frei machen zu können. Es wird aber bei einem Helme von obiger Weite, wenn derselbe nur ein wenig Fall hat, nicht vorkommen können, daß er sich verstopft. Ueber die Verbindung des Helmes mit dem Blasendeckel vergl. oben S. 312 und 313.

Jede Theerblase muß ein Mannloch haben. Hier ist dieses bei *u* wie bei einem Dampfkessel angegeben, also durch einen mit Schraubenbügel angepreßten Deckel verschlossen; zur Dichtung bedient man sich eines Ringes von Asbestpappe. Zweckmäßiger ist es, das Mannloch mit dem Helm zu combiniren, wie dies auf Fig. 84 dargestellt ist, da man auf diese Weise eine weitere Oeffnung in der Haube der Theerblase erspart. An manchen Orten versieht aber der Mannlochdeckel zugleich die Function eines Sicherheitsventils. Er besteht dann aus einer auf einen entsprechenden Stutzen lose aufgelegten Platte, deren Verbindungsfugen mit dem Stutzen nur mit irgend welchem, nicht sehr hart werdenden Cemente verstrichen sind. Steigt der Druck in der Blase aus irgend welcher Ursache zu hoch, so wird nur der Deckel abgeworfen, ehe Schaden entstehen kann[1]). In Amerika sind die Blasen zuweilen mit einem Stahlpfropfen versehen, welcher in ein im Deckel befindliches Loch lose eingesteckt ist; wenn Druck entsteht, so wird der Pfropfen herausgeworfen und Dampf entweicht aus der Blase, was ein Zeichen dafür ist, die Feuerthüren zu öffnen und Dampf durch die Schlange zu blasen.

Fig. 91.

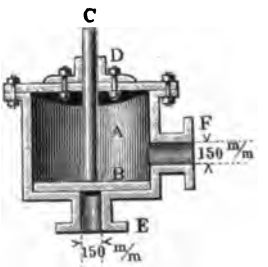


Mangels einer ähnlichen Vorrichtung sollte jedenfalls ein wirkliches Sicherheitsventil vorhanden sein, wie es hier bei *w* gezeichnet ist; doch finden sich noch immer viele Theerblasen ohne ein solches. Ein zweckentsprechendes und dabei billiges Sicherheitsventil für Theerblasen beschreibt Hamilton[2]). Dasselbe (Fig. 91) ist ganz aus Gußeisen hergestellt, was übrigens, nebenbei bemerkt, für sämmtliche Armaturen an Theerblasen nöthig ist, da Compositionen, wie Messing und Rothguß, durch den Ammoniakgehalt des Theers bald zerstört werden. Die Flächen *b* und *c* sind in einander geschliffen, *a* dient als Sitz für das (nicht gezeichnete) Gewicht. In einigen deutschen Theerdestillationen fanden wir folgendes, ebenfalls ganz aus Gußeisen angefertigtes Sicherheits-

[1]) Watson Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 342) bezweifelt, daß diese Vorrichtung ihren Zweck erfüllen wird. Entweder würde sie zu fest, und käme dann gar nicht zur Wirkung, oder zu lose, wo dann gegen das Ende des Processes Dämpfe entweichen werden. Aber ich kenne eine sehr große und gut geleitete Fabrik, wo die oben beschriebene Vorrichtung seit langer Zeit zu aller Zufriedenheit angewendet worden ist. G. L. — [2]) Chem. Trade Journ. 21, 87.

ventil (Fig. 92) im Gebrauch. *A* ist ein Gehäuse mit abnehmbarem Decke und zwei Stutzen von 150 mm Durchmesser. Auf den abgedrehten Boden paßt die gußeiserne, gleichfalls abgedrehte Platte *B* mit Führungsstange *C*, welche vermittelst der Stopfbüchse *D* am Deckel gut abdichtend lose befestigt ist. Bei *E* wird das Ventil an der Blase befestigt, während bei *F* eine Rohrleitung angeflanscht wird, welche in ein besonderes, entfernt von der Feuerstelle angebrachtes Reservoir führt. Die Dichtungsfläche zwischen *B* und *A* versieht man mit einem Ringe aus Asbestpappe. Bei Druck in der Blase hebt sich die Platte *B* und läßt die Gase und Dämpfe durch *F* entweichen. In der Nähe der Führungsstange *C* kann ein elektrischer Contact angebracht werden, so daß jede Hebung des Deckels sich durch ein Alarmzeichen von selbst anzeigt.

Fig. 92.



Bei Gefahr des Uebersteigens der Blase kann der Deckel des Apparates durch eine besondere (hier nicht gezeichnete) Vorrichtung gehoben werden, wonach der Theer in das erwähnte Reservoir übertritt, wodurch eine Verunreinigung der Apparatur, sowie der Destillate vermieden wird. Recht zweckmäßig ist auch (nach Privatmittheilung von J. Brön'ner) die Anbringung eines vom Helme seitlich abführenden Rohres mit einem sich nach unten öffnenden Sicherheitsventile, um beim Uebersteigen des Theers denselben an eine im Freien befindliche, vor Feuer geschützte Stelle zu führen. — Endlich ist noch Anbringung eines Thermometers *v* zu empfehlen, welches in einem unten verschlossenen und mit Eisenfeile oder Quecksilber gefüllten Eisenrohre eingeschlossen ist, das bis etwa über die halbe Tiefe der Blase hinabreicht. Statt dessen haben manche Fabriken Pyrometer von einer der verschiedenen Constructionen, welche meistens nicht sehr verläßlich in ihren Angaben sind. Wenn man im letzten Stadium nicht mit Dampf arbeitet, kann man keinenfalls ein Quecksilberthermometer anwenden, da ja Quecksilber schon bei 360° siedet. Man muß dasselbe also schon vorher aus dem oben erwähnten Eisenrohr herausnehmen. Uebrigens darf man für alle Zwecke dieser Fabrikation auch nicht außer Acht lassen, daß Quecksilberthermometer, welche längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt sind, durch Deformirung des Gefäßes ihre fixen Punkte ganz erheblich ändern (man hat solche Aenderungen bis zum Betrage von 14° constatirt) und daher von Zeit zu Zeit wieder mit einem Normalthermometer verglichen werden müssen. Wenn man dieses unterläßt, kön nen Fehler im Betriebe der Fabrik und Streitigkeiten mit Verkäufern oder Käufern die Folge sein.

In deutschen Fabriken leitet man die Destillation wohl nur noch in ganz vereinzelten Fällen nach dem Thermometer, dessen Angaben, wie bemerkt, nur unzuverlässig sind. Man findet, wie wir später sehen werden, in der praktischen Beobachtung des Verlaufes der Destillation, sowie im specifischen Gewichte und Verhalten der Destillate viel geeignetere Anhaltspunkte hierfür.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Art der Anbringung der Stutzen und Armaturen an der Blase und wir wollen nicht verfehlen, an dieser Stelle

einige Winke zu geben, die nicht übersehen werden dürfen. Weiter oben haben wir bereits angeführt, daß das Kesselblech der Blasen durch Corrosion an den Stellen am meisten leidet, an welchen jene nicht mit Theer in Berührung kommen, also an der Haube und dem oberen Theile des Cylindermantels. Daraus folgt, daß es nicht der Theer als solcher ist, welcher diese Corrosion hervorruft, sondern die daraus entwickelten Gase und Dämpfe. H. Köhler[1]) hat durch genaue Beobachtung eines speciellen Falles constatiren können, daß die Ursache der Corrosion in dem an den Wänden der Blase herabfließenden, condensirten Ammoniakwasser zu suchen ist, und daß diese Corrosion überall da in besonderem Maße auftritt, wo durch Verbindungsstellen nach außen eine Abkühlung der Blasenwand hervorgerufen wird, also am Mannloch und den Stutzen für die Armatur. Unterhalb dieser Stellen fand er das ursprünglich 12 mm starke Blech der Blasenwandung auf 3 mm zusammengeschrumpft und ähnliche Verhältnisse konnte er in einem Schlangenkühler constatiren. Die Verhütung der Corrosion an der Blasenwand gelang leicht durch Verlängerung der seither bündig aufgenieteten Stutzen um etwa 150 mm ins Innere der Blase (vgl. Fig. 84), sowie Isolirung derselben gegen die freie Luft, wodurch das Condensat vermieden und ein Herabfließen an der Blasenwandung verhindert wird.

Man bemerkt in der Zeichnung noch ein Rohrsystem *xyz* zur Einführung von Wasserdampf in die Blase. Wir werden später sehen, daß man in der Mehrzahl der Fabriken jetzt zu Ende der Operation Dampf einleitet, meist im überhitzten Zustande. Dies geschieht gewöhnlich nur durch ein Röhrenkreuz, mit Löchern in den Armen zum Ausströmen des Dampfes über dem Boden. Hier ist die vollkommenere Einrichtung wiedergegeben, welche in dem englischen Patente von Trewby und Fenner (Nr. 3613, vom 9. September 1879) angegeben ist und in der großen Fabrik zu Beckton functionirt. Der Dampf wird durch ein 25 mm weites Rohr mit Hahn *x* eingeführt, welches im Inneren der Blase drei abwärts steigende Seitenröhren *yzy* abgiebt. Von diesen communiciren *yy* mit einem ringförmigen Rohre *y'*, das in dem tiefsten, keilförmigen Theile der Blase liegt, und *z* mit einem Systeme von Zweigröhren *zz'*, welche den ganzen Boden der Blase bedecken. Sowohl von *y'* als von *z'z'* gehen eine große Menge von offenen, leicht gekrümmten Ausströmungsröhrchen mit verengter Mündung ab. Durch diesen Apparat wird der in *x* einströmende Dampf in sehr viele dünne Strahlen getheilt, welche alle Theile des Bodens der Blase bestreichen, eine Ueberhitzung derselben verhindern und die Dämpfe der schweren Kohlenwasserstoffe mit sich fortreißen. In Folge der großen Oberfläche der Vertheilungsröhren überhitzt sich der Dampf schon in denselben, ehe er zum Ausströmen gelangt, und kann man deshalb einen eigenen Ueberhitzungsapparat entbehren[2]).

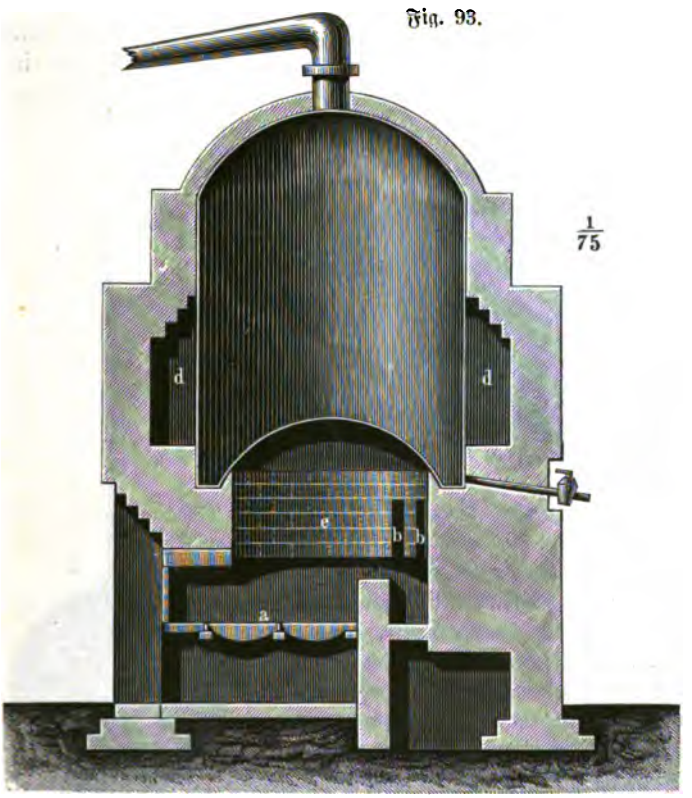
Neuerdings hat H. W. Fenner (E. P. Nr. 13 629, 1884) die Anwendung eines Rührwerkes mit der von Wasserdampf combinirt, indem er durch

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 513. — [2]) Wenn man nicht mit überhitztem, sondern nur mit Dampf von 6 bis 8 Atm. Spannung arbeitet, ist es absolut nothwendig, vor der Einführung des Dampfes das Condensationswasser aus der Dampfleitung sorgfältig abzulassen.

die Mittellinie der Blase eine hohle Welle anbringt, mit Zweigröhren zur Dampfvertheilung, was alles durch ein passendes Vorgelege zur Umdrehung gebracht wird.

Die gewöhnliche Art der Einmauerung von englischen Theerblasen zeigt Fig. 93 (nach einer Skizze in Chemistry applied to the Arts and Manufactures, London bei Wm. Mackenzie, Vol. I, p. 499). Hier ist gar kein Schutzgewölbe vorhanden; das Feuer des Herdes *a* schlägt durch die Löcher *b* in der ringförmigen Tragmauer *e* und geht in dem ringförmigen

Fig. 93.



Zuge *d* einmal um die Blase herum. Zur Unterstützung der ringförmigen Tragmauer wendet man wohl auch noch eiserne Querträger an, welche jedoch schnell wegbrennen dürften.

Die Abbildungen in Bolley's Chem. Technologie der Spinnfasern, S. 210 ff., Fig. 46 bis 50, beziehen sich gar nicht auf Steinkohlentheer, sondern auf Braunkohlentheer.

In einer der größten englischen Fabriken verwendet man Blasen von der in Fig. 94 (a. f. S.) skizzirten Einrichtung, welche daselbst schon viele Jahre zu voller Zufriedenheit arbeiten. Man wird dabei bemerken, daß die Wölbung

des Bodens viel bedeutender als bei den früher gezeichneten Blasen ist, so zwar, daß der Scheitel der Bodenwölbung bis zur Hälfte des cylindrischen Theiles der Blase reicht. In Folge davon dringt die Hitze gut in das Innere der Masse von Theer oder Pech ein, und hält sich zuletzt das Niveau des Pechs über dem der Feuerzüge. Diese Blasen halten 14 Tonnen Theer und brauchen 16 Stunden bis zum Auslaufen des Pechs, so daß man sie alle Tage frisch beschicken kann. Statt eines Ablaßhahns haben sie ein Rohr *a*, welches auf den Boden der Blase hinabreicht und sich außen in einen Hahn *b* und eine Abzweigung *c* fortsetzt, die in einen verschlossenen Behälter *d* hinabsteigt. Am Schlusse der Destillation und nachdem das Pech nach Erforderniß durch Einpumpen von Theerölen in die Blase weich gemacht worden ist, wird in *d* eine Luftleere hervorgebracht, worauf bei Oeffnung des Hahnes *b* das Pech durch *a* und *c* aufsteigen und nach *d* überfließen wird. — Diese Blasen brauchen

Fig. 94.

nur 1 Tonne Kohlen oder 500 kg Kreosotöl zur Destillation der ganzen Beschickung von 14 Tonnen Theer.

Aehnliche Blasen werden in einer anderen der größten englischen Fabriken verwendet. Diese halten 10 Tonnen; neuerdings hat man dort auch Blasen von 20 Tonnen mit derselben Wölbung oben und unten und demselben Querschnitt, nur mit höherem cylindrischem Theile, gemacht und glaubt dabei an Feuerung zu sparen. Die 10 Tonnen-Blasen brauchen 12 Stunden zur Destillation, drei Stunden zur Abkühlung bis zum Ablassen des Pechs und vier Stunden zum Füllen. Es wird hier, wie an verschiedenen anderen Orten, ausschließlich mit Kreosotöl gefeuert, wovon nur 50 bis 60 Gallonen (= 225 bis 270 Liter) für eine Beschickung von 10 Tonnen Theer gebraucht werden, was gewiß mäßig ist.

Aus einer 1885 freundlichst gemachten Mittheilung von Herrn John Wyld (Director der Bradforder städtischen Fabrik zu Frizinghall) erhellt, daß

dort hier und da Theerblasen mit Gasgeneratoren geheizt wurden; aber es ist nicht gesagt, ob dies Vortheil gewährt oder nicht. Es sollte wohl angehen, und die Regulirung des Feuers auch leicht sein; aber eine Brennstoffersparniß möchten wir davon kaum erwarten.

H. W. Fenner (E. P. Nr. 13630, 1884) zwingt die Flamme, den Boden und die Seiten der Theerblasen in eigenthümlicher Weise zu bestreichen.

Oefen und Retorten zur Destillation von Steinkohlentheer und Pech hat sich auch Laganne durch ein französisches Patent, Nr. 199284, schützen lassen. Es ist nicht bekannt geworden, ob dieselben irgendwo zur Einführung gelangt sind.

Toldt[1]) beschreibt gleichfalls eine besondere Anlage für Theerdestillation, welche in Detroit im Gebrauche steht und nichts Bemerkenswerthes bietet.

Condensationseinrichtungen.

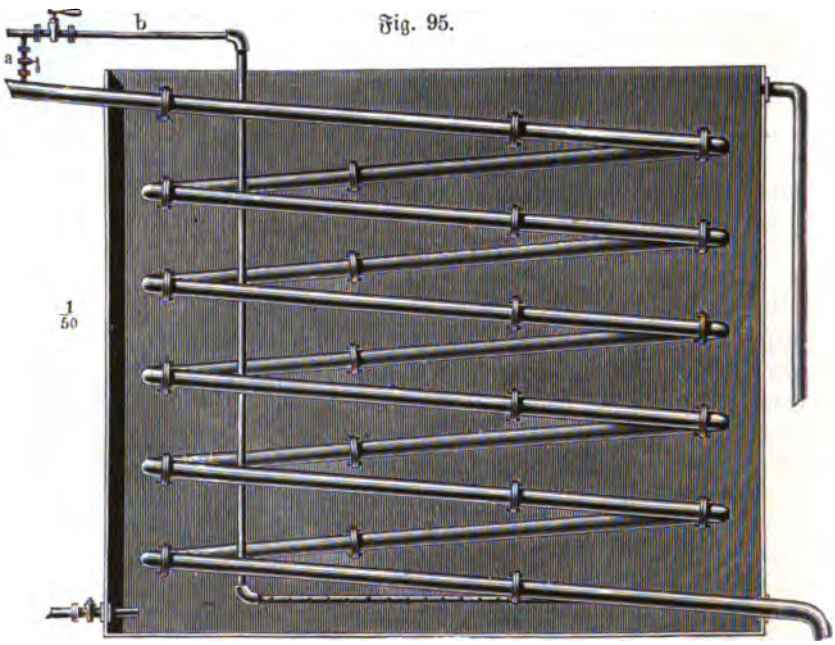
Bei Girard und de Laire[2]) ist angegeben, daß man zuweilen für eine Blase drei Kühlschlangen anbringe, welche einzeln durch Hähne zugänglich seien, und welche man nach einander zur Condensation der verschiedenen Fractionen benutze. Die uns bekannten Fabriken wenigstens haben diese geradezu gefährliche Einrichtung nicht (auch nicht diejenige zu La Villette bei Paris), deren Zweck man gar nicht absieht, da ja die Trennung der Fractionen nicht schon in den Kühlröhren, sondern erst in den Vorlagen stattzufinden braucht. Man hat nirgends mehr als eine Kühlschlange, aber von sehr verschiedener Art. Die englischen Fabriken haben meist gußeiserne Röhren in Längen von 2,7 und 1,8 m, von 0,10 bis 0,15 m lichter Weite, durch Bogenstücke mit einander verbunden (Fig. 95 und 96 a. f. S.). Das ganze Rohrsystem liegt, durch starke (hier nicht gezeichnete) eiserne Stützen gehalten, in einem eisenblechenen Kasten, in dem, da er sonst etwas schmal ausfällt, bisweilen zwei solcher Kühlrohre, zu verschiedenen Blasen gehörig, neben einander angebracht sind. Früher brachte man wohl an den Verbindungsbögen Reinigungsstutzen an, aber diese sind ganz unnöthig, wenn das System hinreichend Fall hat und der Kühlbottich zu Ende der Operation warm gehalten wird. Immerhin ist es räthlich, für den Nothfall ein Dampfrohr *a* im obersten Kühlrohr anzubringen, so daß man dieses durch Ausblasen reinigen kann. Jedenfalls ist noch ein Dampfrohr *b* zur Erwärmung des Kühlwassers vorhanden. Auch macht man zuweilen den Kühlbottich und die Schlange von quadratischem Grundriß; doch braucht man dann mehr Kühlwasser.

Die deutschen Fabriken ziehen Kühlröhren von Schmiedeeisen, manche, allerdings nur die kleineren, selbst solche von Blei vor. Im letzteren Falle muß das von der Blase herkommende Rohr von Gußeisen *a* (Fig. 98 a. S. 329) sich mindestens 0,3 m unter das Niveau des Kühlwassers fortsetzen, und erst dann darf sich das Bleirohr *b* anschließen; sonst könnte es sehr leicht vor-

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenw. 1898, S. 553; Chem.-Ztg. 1898, S. 258. — [2]) Dérivés de la houille, p. 8 et 10.

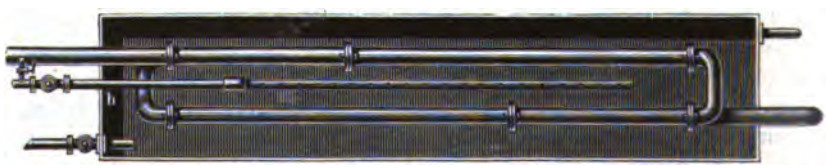
kommen, daß das letztere im Endstadium der Destillation durch die herüberkommenden Dämpfe zum Schmelzen gebracht wird, da, wo es nicht durch Wasser abgekühlt ist. Bleierne Kühlröhren für Theerblasen sind daher nicht zu empfehlen und auch schon um deswillen unpraktisch, weil sie schlechter kühlen und daher sehr viel länger als solche aus Schmiedeeisen sein müssen.

Fig. 95.



Für Blasen von 10 und mehr Tons Capacität werden schmiedeeiserne Röhren von wenigstens 100 und bis 150 mm lichter Weite verwendet, welche in genau derselben Weise aneinandergeflanscht werden, wie die gußeisernen Röhren in den

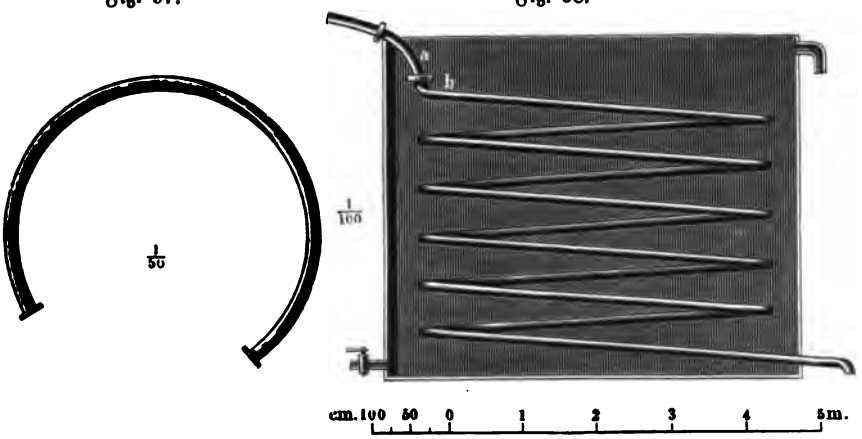
Fig. 96.



englischen Kühlern. Dadurch, daß diese Röhren im Feuer gebogen werden können, lassen sich allerdings manche Verbindungsstellen ersparen, allein man darf hierin nicht zu weit gehen, weil einzelne Theile des Kühlers zuweilen ausgewechselt werden müssen, wodurch man, falls dieselben von zu großer Länge gewählt sind, größeren Verlust hat. Wenn man die Anordnung so trifft, wie auf den Figuren 95 und 96 angegeben, und außerdem die Längsrohre mit

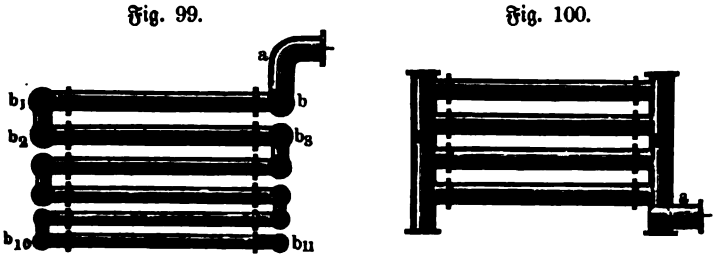
einem losen Flansch (sogen. Börtelflansch) versieht, so kann man sie von Zeit zu Zeit drehen, so daß das Ausfressen durch Ammoniakwasser an ein und derselben Stelle vermieden und gleichmäßig über die ganze Rohrfläche vertheilt wird. Für kleinere Blasen zieht man zur Kühlung schmiedeeiserne gezogene Rohre von 50 mm Weite vor, welche nicht, wie die gußeisernen, an den Verbindungsstellen Unebenheiten und scharfe Winkel haben können. Die Röhren (Fig. 97) werden in drei Viertel eines Kreises gebogen und durch außen aufgeschraubte Flanschen mit einander verbunden. Noch vorzüglicher sind schmiedeeiserne Schlangen aus einem einzigen Stücke, welche am Rhein angefertigt

Fig. 97. Fig. 98.



werden. In allen Fällen ruhen diese Schlangen in runden, eisernen Kühlfässern, welche, wie auch die der englischen Fabriken, ein Dampfrohr zur Er-

Fig. 99. Fig. 100.



wärmung des Wassers im letzten Stadium der Destillation haben, falls dies nicht schon von selbst warm genug werden sollte.

Engler (a. a. O.) beschreibt folgendes Kühlsystem aus gußeisernen Röhren, welches in den Petroleumraffinerien zu Baku öfters angewendet wird (Fig. 99 und 100). Vier Röhren liegen in wagerechter Ebene neben einander, verbunden durch Querstücke b, b_1, b_2 ꝛc., und je sechs solcher Reihen liegen über einander, so daß ein ganzes System aus 24 Röhren besteht, mit einer Gesammtlänge von 60 bis 100 m; die obersten Röhren sind 20 cm, die mittleren 17 cm, die untersten 14 cm weit. Die Dämpfe treten durch *a* ein, vertheilen sich in

dem Querstücke b, dann in die vier obersten Röhren, vereinigen sich wieder in b_1, gehen dann abwärts nach b_2 und so immer weiter bis zu dem Abflusse bei b_{11}.

Was die Gesammtlänge der Kühlröhren betrifft, so rechnet man in England 42 bis 60 m Rohrlänge per Blase. In Deutschland nimmt man die Kühlbottiche etwa 2 m im Durchmesser und 2 bis 3 m tief, mit eng liegenden Schlangenwindungen des Rohres, also etwa 60 bis 100 m Rohrlänge, je nach der Größe der Blasen und Weite des Kühlrohres.

Als Kitt für die verschiedenen Rohrverbindungen ꝛc. kann man den gewöhnlichen Rostkitt aus Eisenfeilspänen, Schwefel und Salmiak verwenden. Statt dessen kann man auch einen anderen Kitt nehmen, welcher ebenso dicht hält, sich aber leichter wieder entfernen läßt. Er wird bereitet, indem man Kalk zu Hydrat löscht und das gesiebte Pulver mit wenig Wasserglas zu einem steifen Teige von der Consistenz des Glaserkittes knetet; man nennt ihn auch im Englischen lime-putty. Er wird wie der Glaserkitt in die Fugen eingestemmt, erhärtet nach 24 Stunden vollständig und hält ganz dicht gegen Wasser oder Oele in flüssigem oder dampfförmigem Zustande, ohne von der Hitze zu leiden; nur directem Feuer darf man ihn nicht aussetzen. Für Flanschendichtungen wendet man am besten Asbestpappe an.

Statt der Kühlröhren kann man auch (J. Brönner) einen Doppelcylinder mit Wasserstrom in dem ringförmigen Raume anwenden, wodurch alle Verstopfungen verhütet werden.

Da wo das Kühlrohr aus dem Bottich herauskommt, ist es ein wenig gekröpft (Fig. 101 a. S. 332), und an dieser Stelle ist ein aufsteigendes Rohr b angebracht, durch welches die permanenten Gase entweichen können, während die flüssigen Producte für sich in die Vorlagen gehen. Wir werden unten sehen, daß die entweichenden Gase nicht direct in die Atmosphäre entweichen, vielmehr durch einen Reinigungsapparat geleitet werden sollten.

Statt die bei der Condensation der Dämpfe frei werdende Wärme an das Kühlwasser ab- und so verloren zu geben, wollen H. Ellison und E. Davis[1]) (Engl. Pat. Nr. 13929, 1886) dieselbe zum Anwärmen und theilweisen Destilliren einer neuen Blasenfüllung verwenden. Statt eines offenen Kühlgefäßes bedienen sich dieselben einer höher stehenden, geschlossenen Blase mit Schlangenrohr, in welches die Dämpfe aus der Theerblase von oben eingeführt werden. Das untere Ende dieses Schlangenrohres mündet in einen gewöhnlichen Kühler. Die erwähnte geschlossene Blase ist mit einem Helme versehen, durch welchen die aus ihrer Beschickung entwickelten Dämpfe einem Kühler zugeführt werden. Nach Beendigung der Destillation kann der schon vorgewärmte und seiner leichtesten Bestandtheile beraubte Theer in die eigentliche Theerblase abgelassen, und mit Feuer zu Ende destillirt werden, während die mit Schlangenrohr versehene Blase von Neuem mit frischem Theer beschickt wird.

Auf eine ganz ähnliche Construction von Vorwärmern für Destillationsapparate für Steinkohlentheer ꝛc. hat auch die Ostrauer Mineralöl-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 174.

raffinerie, Max Böhm u. Co.[1]) in Privoz, ein D. R.-P. Nr. 60747 erhalten. Neben der besseren Ausnutzung der Wärme bezwecken beide Verfahren gleichzeitig eine continuirlichere Gestaltung des Destillationsprocesses. Inwieweit diese Vorschläge Anwendung in der Technik gefunden und sich bewährt haben, ist bislang nicht bekannt geworden.

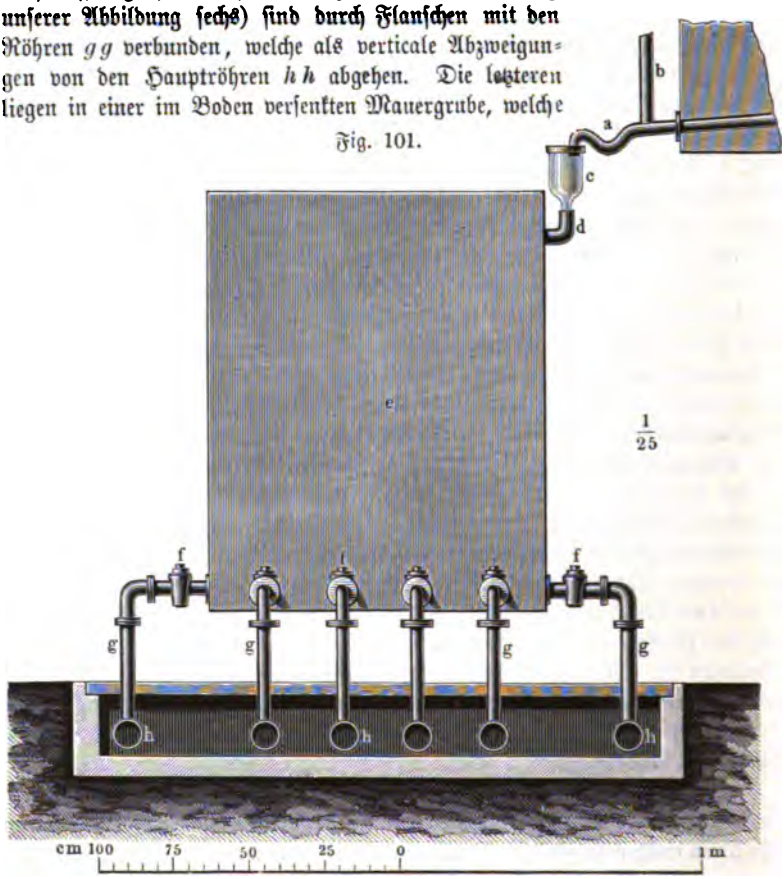
Zur Trennung der verschiedenen Fractionen müssen natürlich entsprechend viele Vorlagen vorhanden sein, und man muß das aus *a* auslaufende Product nach Belieben in eine oder die andere Vorlage treten lassen können. Es liegt auf der Hand, daß man sich hierzu sehr verschiedener Einrichtungen bedienen kann. Man muß jedoch dabei immer gewisse Punkte festhalten. Es muß z. B. dafür gesorgt sein, daß die Vorlagen für die ersten Destillate dicht verschließbar seien, um sowohl Verlust als Feuersgefahr zu verhüten. Ferner muß bei der ersten Vorlage eine Einrichtung vorhanden sein, um die Theeröle von dem Wasser ohne Weiteres abzuscheiden. Die Vorlagen für Carbolöl und für die darauf folgenden Schweröle müssen ganz leicht zugänglich sein, um die sich dort ausscheidenden Krystallmassen stets entfernen zu können. Unbedingt muß jede mögliche Vorsorge getroffen sein, um Feuersgefahr zu verhüten; die Vorlagen, wenn sie überhaupt in der Nähe der Theerblasen liegen, müssen daher durch eine massive Mauer von diesen abgeschlossen sein. Der etwa durch einen unglücklichen Zufall in sie übersteigende Theer, welcher sehr leicht aus den Vorlagen selbst auslaufen kann, darf unter keinen Umständen den Weg zu der Feuerung der Theerblasen oder irgend welcher anderen finden. An manchen Orten sind die Vorlagen nur so groß, daß sie gerade das Product einer Blasenfüllung aufnehmen können; dies hat den Vortheil, daß man schon an der Höhe der Flüssigkeit in ihnen den Gang der Operation in der Blase beurtheilen kann, verlangt aber selbstredend doch andere, größere Vorrathsbehälter für jede einzelne Fraction, in welche der Inhalt der Vorlagen später abzulassen ist. Man findet daher öfter die Vorlagen gleich so angelegt, daß sie eine größere Menge von Producten fassen können, wo sie dann in einiger Entfernung von den Blasen angelegt sind und die Destillate von mehreren derselben auf einmal aufnehmen.

Statt auf die vielen möglichen Ausführungsarten dieser Theile der Fabrikeinrichtung näher einzugehen, wollen wir lieber nur eine solche näher beschreiben, wie sie in einigen der größten Fabriken üblich ist, und wie sie uns am reinlichsten, praktischsten und sichersten zu sein scheint. Die Destillate jeder einzelnen Blase fließen aus der gekröpften Rohrmündung *a* (Fig. 101 a. f. S.) in die Glasglocke *c*, in welcher man den Gang der Arbeit gut beobachten kann. Man kann darin z. B. ein Aräometer spielen lassen, kann daraus beliebig oft Proben entnehmen, und sieht stets, wie schnell die Destillation geht, wie die Producte aussehen ꝛc. Die Glocke *c* ist oben mit einem leicht wegnehmbaren Blechdeckel, der einen Ausschnitt für das Rohr *a* hat, verschlossen. Unten steckt sie in dem Knierohre *d*, welches die Flüssigkeiten in den dicht verschlossenen Kasten *e* führt; sie läßt sich jedoch herausnehmen und zur Aufnahme des letzten Destillates durch

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1882, S. 336.

einen Blechtrichter ersetzen. Aus dem Kasten *e* gehen so viele Hähne *ff* ab, als man verschiedene Fractionen aufsammeln will. Die Hähne sind einfache, 50 mm weite Gashähne von Gußeisen oder Rothguß; Messing ist wegen des Ammoniakwassers nicht anzurathen; für Kreosotöl und Anthracenöl nimmt man auch besser größere Hähne, bis zu 100 mm Bohrung. Die Hähne *ff* (in unserer Abbildung sechs) sind durch Flanschen mit den Röhren *gg* verbunden, welche als verticale Abzweigungen von den Hauptröhren *hh* abgehen. Die letzteren liegen in einer im Boden versenkten Mauergrube, welche

Fig. 101.

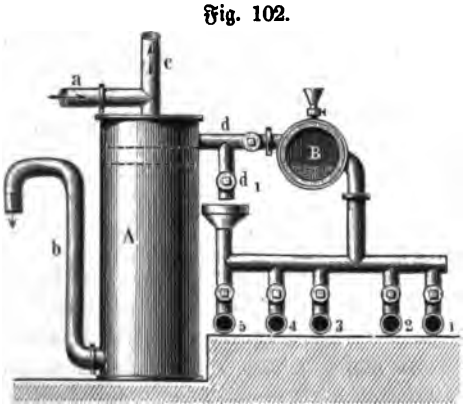


der ganzen Batterie von Theerblasen entlang läuft, so daß die Destillate aller Blasen in diese Röhren gelangen, welche schließlich in beliebiger Entfernung in die Vorrathsbehälter, die eigentlichen Vorlagen, münden. Nur muß man dafür sorgen, daß die Röhren *hh* genügenden Fall haben, und daß die später kommenden Destillate in ihnen nicht zu sehr abgekühlt werden, was eine Verstopfung durch Krystallisation von Naphtalin ꝛc. sicher herbeiführen würde. Schon dadurch, daß die Röhren in der mit Bohlen bedeckten Mauergrube liegen, wird ihre Abkühlung vermieden; zur größeren Sicherheit lassen aber manche Fabriken in diesen Röhren noch Dampfröhren laufen, natürlich nur so weit sie zur Abführung der späteren Destillate dienen. — Ein besonderer

Hahn am Boden des Sammelkastens *e* gestattet, Proben aus demselben zu ziehen, oder dessen Inhalt nach Belieben abzulassen. Man kann auch schon in diesem Kasten eine Vorrichtung zur continuirlichen Abführung des Ammoniakwassers anbringen, doch complicirt dieses den Betrieb unnöthiger Weise, und es ist empfehlenswerther, diese Trennung erst in den Vorlagen vorzunehmen.

Eine ähnliche Vorrichtung findet sich bei Engler a. a. O. (Fig. 102). Oel und Wasser fließen aus dem Kühler bei *a* in den eisernen Cylinder *A*, in welchem die Scheidung von Oel und Wasser erfolgt. Das Wasser fließt durch *b* ab; die Gase entweichen durch *c*; das Oel fließt durch *d* in die Laterne *B*, woselbst sich immer eine kleine Menge Oel ansammelt, welche durch die Glasscheiben beobachtet werden kann. Von da erfolgt die Weiterleitung nach Belieben durch einen der Hähne 1 bis 5. Die schwersten Oele gehen nicht durch die Laterne, sondern durch einen besonderen Stutzen mit Hahn d_1 direct in das Rohr 5. (Dies kann man nur billigen, weil die Laterne sich sonst verschmieren würde.)

Fig. 102.



Die Vorlagen oder Aufbewahrungsgefäße für die verschiedenen Fractionen können von beliebiger Gestalt sein, kasten-, cylinder-, dampfkesselförmig ꝛc. Sie sind wohl stets aus Eisenblech gemacht und müssen ganz besonders dicht genietet und verstemmt sein, weil sonst, namentlich wenn sie auf dem Boden stehen oder gar in diesen versenkt sind, große Verluste durch Undichtheiten eintreten können, ehe man es merkt, was noch dazu den Boden und bisweilen benachbarte Brunnen und Wasserläufe verunreinigt. Selbst vorgängiges Probiren mit Wasser kann nur die gröberen Lecke nachweisen, da die Theeröle viel leichter durch die Fugen jeder Art dringen, als Wasser. Man verabsäume also nicht, neue Gefäße erst einige Zeit zu beobachten; wenn sie im Boden versenkt sind, so muß man einige Tage lang, nachdem sie in Gebrauch genommen sind, einen freien Raum ringsherum lassen, um etwaige Lecke aufzufinden und nachbessern zu können, ehe man wieder auffüllt. Der Boden der Gefäße selbst sollte aus einem Stücke bestehen. Daß man Schutz gegen Verrosten treffen muß, ist selbstredend.

Zweckmäßig wählt man je nach der Natur der Oele die Form der Gefäße zur Aufbewahrung. Leichte Oele, welche beim Stehen keine festen Bestandtheile ausscheiden, wie Vorlauf, läßt man direct in dampfkesselartige Gefäße laufen, welche in einem feuersicheren Keller untergebracht sind; für schwere Oele, wie Kreosotöl und Anthracenöl, schafft man besondere, meistens kastenförmige und oben offene Gefäße, in welchen sich ihre festen Bestandtheile, Naphtalin und Anthracen, ausscheiden, ehe die davon befreiten Oele in die größeren Vorrathsbehälter,

welche dann meistens so hoch angebracht sind, daß man ihren Inhalt direct in Cisternenwagen ablassen kann, gehoben werden. Unter keinen Umständen empfiehlt sich das Versenken derartiger Gefäße in den Boden; für Reservoirs, welche zeitweise unter Druck stehen, wie Montejus, ist dies auch behördlich nicht einmal erlaubt, weil sie der Revisionspflicht unterliegen und jederzeit in allen Theilen zugänglich sein müssen.

Neuerdings zieht man es an vielen Orten vor, die Vorlagen oder doch die größeren Aufbewahrungsgefäße, in welche diese ihren Inhalt entleeren, in Form liegender oder auch stehender, dampfkesselartiger Cylinder zu bauen, um sie zugleich als Montejus zu benutzen. Statt die Flüssigkeiten aus ihnen durch gewöhnliche Pumpen aufzufangen, was bei Theerölen wegen der Unmöglichkeit, Fette oder Kautschukdichtungen anzuwenden, große Unannehmlichkeiten hat, werden sie jetzt fast überall durch Luftdruck gepumpt, in der Art, daß eine Pumpe als Luftpumpe (Compressor) fungirt, von welcher die comprimirte Luft nach allen Vorlagen hin abgeleitet werden kann. Die comprimirte Luft drückt dann auf die Oberfläche der Flüssigkeit und zwingt diese, durch ein vom Boden der Vorlage abgehendes Steigrohr mit Hähnen nach beliebigen anderen Orten aufzusteigen. Die sich bewegenden Maschinentheile kommen also gar nicht in Berührung mit den Oelen.

Behandlung der Gase.

Es ist schon vorhin von den permanenten Gasen die Rede gewesen, welche sich während der Destillation entwickeln. Dieselben sind zum Theil brennbar, doch lohnt ihre Verwerthung in dieser Beziehung wohl nie, zumal da man eine nicht unbedeutende Feuersgefahr dabei laufen würde. Sie reißen aber auf mechanischem Wege trotz aller Abkühlung wenigstens im Anfange der Destillation ein wenig von den leichter flüchtigen Theerölen mit, welche man wohl noch gern gewinnen möchte. Außerdem enthalten sie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff (vielleicht Kohlenoxysulfid) und andere unangenehm riechende Gase, und können daher wohl in manchen Fällen zu Klagen von Seiten der Nachbarn Anlaß geben. Ausführliche Beobachtungen über diesen Gegenstand sind im Alkali Rep. 1897, S. 35 publicirt. So lange im Destillat noch Wasser vorhanden ist, entweicht wenig Schwefelwasserstoff, der Geruch nach Schwefelkohlenstoff herrscht vor neben dem des Ammoniaks. Nach dem Verschwinden des Wassers vermehrt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff und bleibt ziemlich constant bis zum Schlusse der Anthracenölperiode. Nach der genannten Quelle besitzen diese permanenten Gase eine große Heizkraft. Gegen das Ende der Destillation entweichen äußerst stechend riechende Dämpfe, welche sich nicht vollständig condensiren lassen. Aus diesen Gründen wird es in manchen Fällen angezeigt sein, diese Gase noch einem Reinigungsprocesse zu unterwerfen. Eine Einrichtung hierfür ist in Fig. 103 und 104 dargestellt.

Die Gasabführungsröhren sämmtlicher Kühlschlangen sammeln sich in einem Hauptrohre, welches schließlich bei *a* abfällt und in den eisernen Kasten *bc* eintritt. Dieser ist durch eine, nicht bis auf den Boden reichende Scheide-

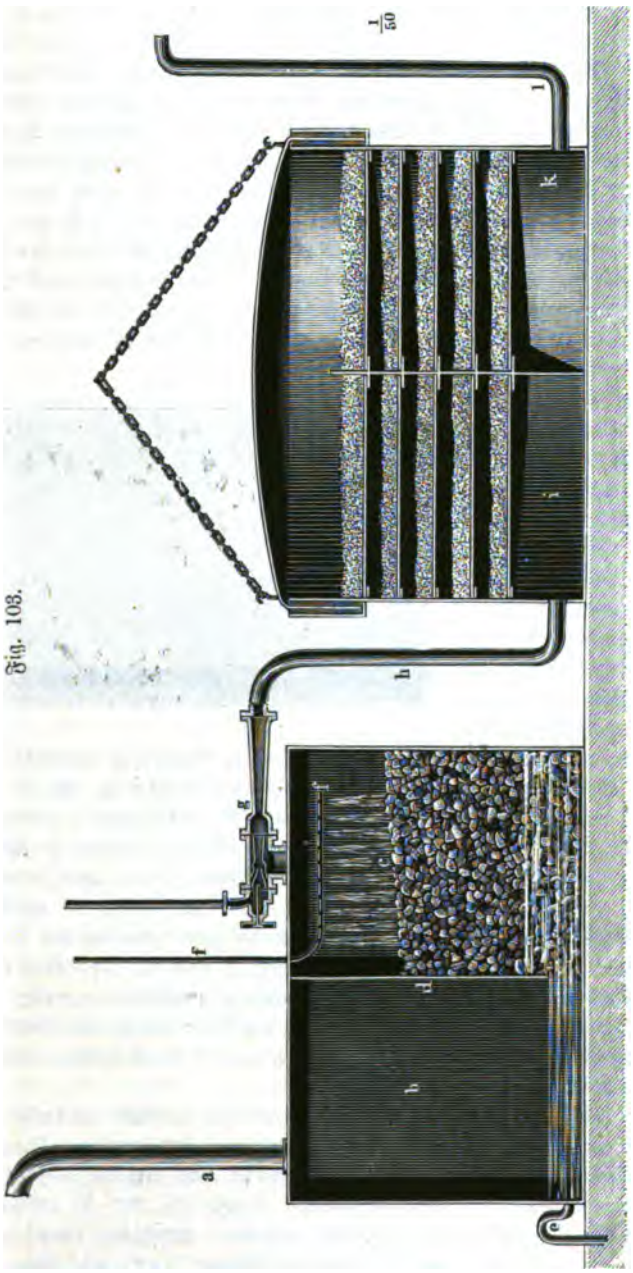
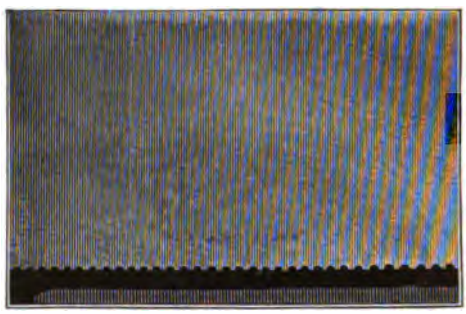


Fig. 103.

wand *d* in zwei Theile getheilt. Die Abtheilung *b* ist leer und enthält nur am Boden Wasser, welches durch das Ueberlaufrohr *e* stets so hoch, wie die untere Kante der Scheidewand *d*, erhalten wird. *c* ist mit Koks oder einem anderen, eine große Oberfläche darbietenden Materiale gefüllt, welches durch das durchbohrte Röhrenkreuz *f* fortwährend mit Wasser besprengt gehalten wird. Die Abtheilung dient also als Scrubber; die Gase werden durch das Wasser gewaschen, und es werden zugleich in Folge der Verlangsamung des Stromes, der großen Reibung an den Koks und der spülenden Wirkung des Wassers die mitgerissenen Oeltheilchen condensirt. Damit das Gas recht gut in viele einzelne Strahlen zertheilt eintritt, ist es zweckmäßig, die Unterkante der Scheidewand *d* auszuzacken, wie es Fig. 104 zeigt. In der Mehrzahl der Fälle wird man das Gas durch ein auf die Abtheilung *c* aufgesetztes Rohr ins Freie oder in einen Schornstein entweichen lassen können; man muß es dann nur so einrichten, daß das Wasser am Boden die Unterkante von *d* nicht vollständig abschließt, so daß das Gas frei durchpassiren kann. Wo es aber sehr darauf ankommt, dem Publicum zu zeigen, daß man alles Mögliche zur Vermeidung von Belästigung gethan hat, fügt man noch einen weiteren Reinigungsapparat an, etwa einen Eisenoxydreiniger *ik*, aus dem das Gas bei *l* in einen Kaminzug entweicht. Das Gefäß *ik* ist dann genau wie die Gasreiniger der Gasanstalten, aber in kleinem Maßstabe, eingerichtet. Der Gasstrom geht in der Abtheilung *i* aufwärts, in *k* abwärts. Will man das Waschen in *c* noch kräftiger machen, so läßt man das Gas geradezu durch das Wasser hindurchströmen, indem man es mit dem Injector *g* aussaugt und durch *h* nach *i* treibt. Im Gefäße *bc* werden die flüssigen Kohlenwasserstoffe so gut wie vollständig zurückgehalten; der Schwefelwasserstoff ꝛc. bleibt in dem Eisenoxydreiniger *ik* und der letzte Rest der riechenden Gase wird in der heißen Feuergasleitung unschädlich gemacht, wohin er durch *l* gelangt. Eine andere Einrichtung zur Vermeidung aller Belästigung, durch Anwendung eines Vacuums nach Boulton's Construction, wird unten beschrieben werden.

Fig. 104.



$\frac{1}{50}$

Nach dem Alkali Report 1893, S. 20 werden die Gase zweckmäßig durch einen Injector oder Ventilator am Ende der Schlange abgesaugt und durch einen Wasserverschluß einer Feuerung zugeführt. Es ist nicht rathsam, diesen Wasserverschluß fortzulassen, da nach der gleichen Quelle Nr. 33, S. 63 in Folge Versagens des Injectors eine Explosion vorkam. Räthlicher dürfte es sein, diese Gase in eine ausgemauerte Grube zu blasen, welche mit einem Roste überdeckt ist, auf dem sich ein Haufen Eisenoxyd befindet. Das Ganze kann

unter einem offenen Schuppen untergebracht werden und bietet den Vortheil, daß sich das Eisenoxyd jederzeit leicht umschaufeln läßt. Eine derartige Einrichtung findet sich in der That in einer uns bekannten Fabrik.

Nach unseren Erfahrungen ist für deutsche Fabriken die Frage nach der Beseitigung dieser Gase nur von sehr untergeordneter Bedeutung und fällt vollends bei dem heute wohl in jeder größeren Destillation üblichen Vacuumbetriebe gänzlich fort.

Betrieb der Theerblasen.

Man beginnt das Beschicken der Blasen mit frischem Theer, wenn sie von der letzten Operation noch ganz warm sind, aber nicht mehr durch den kalten Theer leiden können, also einige Stunden nach dem Ablaufen des Pechs von der vorhergehenden Destillation. Den Theer pumpt man entweder direct ein, oder läßt ihn von einem höher stehenden Reservoir, das schon vorher gefüllt ist, einlaufen. In beiden Fällen wird, um nicht zu viel Zeit hierbei zu verlieren, das Speiserohr ziemlich weit (etwa 15 cm) genommen. Die Luft entweicht dabei durch die Schlange, oder auch durch einen Lufthahn, wozu auch der Ueberlaufhahn *s*, Fig. 88 (S. 317), dienen kann. Letzterer gestattet es zugleich, sich einer weiteren Controle über die Füllung der Blase zu entheben. Wo er nicht vorhanden ist, muß man sich durch einen Schwimmer, oder durch öfteres Einführen eines Eisenstabes in ein, später mit einem Schraubenpflock zu verschließendes Loch im Deckel der Blase von dem Stande des Theerniveaus in der Blase überzeugen. Man darf die Blasen bis zur vollen Höhe des cylinderförmigen Theiles, da wo er in den domförmigen Deckel übergeht, füllen. Watson Smith giebt an, daß man bis $22\frac{1}{2}$ bis 30 cm unterhalb des Mannloches, bei dünnen Theeren bis 45 cm darunter, auffüllen könne. Dies ist indessen doch nur ein sehr unzuverlässiger Anhaltspunkt, weil das Mannloch der Blasen an sehr verschiedenen Stellen angebracht sein kann. In der Regel ist der Ueberlaufhahn, bis zu welchem man die Blasen füllen kann, so angebracht, daß zwischen diesem und dem Helmrohransatz ein Steigraum von ca. 60 bis 70 cm bleibt, bei Blasen mit halbkugelförmiger Haube sogar 1 m und darüber.

Nach beendeter Füllung schließt man Mannloch und Ueberlaufhahn der Blase und beginnt zu feuern. Man kann übrigens das Feuer schon anzünden, sobald die Blase zur Hälfte mit Theer gefüllt ist, so daß dieser über das Niveau der Feuerzüge hinausgeht; obwohl dann noch der Lufthahn offen ist, riskirt man keinen Verlust, weil die Erwärmung der großen Menge Theer eine bedeutende Zeit in Anspruch nimmt und das neu Zulaufende eine fortwährende Abkühlung bewirkt. Hierbei muß man darauf achten, daß die Kühlschlange nicht verstopft ist, was in der Art eintreten kann, daß bei der letzten Operation die Destillation noch langsam fortdauerte, während das Wasser um die Schlange sich abkühlte, so daß sich „grüne Schmiere“ in der Schlange ansammelte. Meistens kann man diese durch Ausblasen der Schlange mit Dampf entfernen. Eine große Theerdestillation prüft die Kühlschlangen vor jeder Destillation dadurch, daß sie aus einem, am Kühlrohr angebrachten Wasser-

leitungshahn etwas Wasser in die Schlangen fließen läßt und läßt die Blasen erst dann anheizen, wenn dieses am Auslaufe des Kühlers zu Tage gekommen ist und auch das Sicherheitsventil durch Heben des Kegels sich als gut functionirend erwiesen hat. Sobald die Füllung beendet ist und die erwähnten Oeffnungen geschlossen sind, beginnt man kräftig zu feuern, und setzt dieses fort, bis die Destillation auf dem Punkte steht, anzufangen. Dies dauert verschiedene Zeit, je nach der Größe der Blase und der Jahreszeit; bei kleinen Blasen (von 5 t Inhalt) vergehen etwa zwei Stunden, bei größeren (von 22 bis 25 t Inhalt) im Sommer fünf, im Winter sechs Stunden bis zum Anfange der Destillation. Schon vorher, etwa eine bis zwei Stunden nach Anfang des Feuerns, fängt der Theer an zu steigen und zu schäumen, und man kann jetzt den größten Theil des Ammoniakwassers durch den Ueberlaufhahn ablassen. Jetzt muß man aber mit dem Feuern schon vorsichtiger sein, damit kein Uebersteigen eintritt, was sonst leicht mit explosionsartiger Heftigkeit geschehen würde. In dieser Zeit bis zum Beginne der Destillation muß der Feuermann stets auf dem Platze sein und die Vorlagen überwachen. Sowie die ersten Tropfen erscheinen, muß er jedenfalls die Feuerthür öffnen und die Gluth mäßigen, denn jetzt ist die Gefahr des Uebersteigens am größten. Bei richtiger Bedienung der Blase sollte dies nie eintreten; kommt es aber doch vor, so hilft das Oeffnen der Feuerthür, Schließen des Schiebers ꝛc. gar nichts, weil die in der großen Masse des Theers, dem Eisen und Mauerwerk aufgespeicherte Wärmemenge zu groß ist; selbst völliges Ausziehen des Feuers, was doch nur angeht, wenn die Blase völlig isolirt ist, wirkt nicht augenblicklich. Dagegen kann man sich dadurch helfen, daß man den Deckel der Blase mit kaltem Wasser begießt, welches ja gewöhnlich aus dem Kühlbottich nahe zur Hand ist. Dieses Mittel ist auch anzuwenden, wenn man wegen irgend eines Vorfalles die Destillation so schnell als möglich unterbrechen will; bei schmiedeeisernen Blasen kann es diesen nichts schaden.

Folgende Zeichen gestatten es, den bevorstehenden Beginn der Destillation schon einige Zeit vorher zu erkennen. Am Ausgange des Kühlrohrs erscheinen Dämpfe, häufig stoßweise, und einzelne Tropfen condensiren sich allmälig daraus. Der Helm wird warm, dann auch das Kühlrohr, da, wo es noch nicht in das Kühlwasser eintaucht. Schon jetzt muß man das Feuer mäßigen, denn die Destillation wird fast unmittelbar anfangen. Noch mehr ist dies geboten, sobald ein continuirlicher Strahl zu rinnen anfängt; jetzt wird man jedenfalls die Feuerthür aufmachen oder noch besser den Schieber schließen. Wenn die Hitze in diesem Stadium irgendwie zu hoch steigt, so erfolgt das Sieden unter heftigem Stoßen und Schäumen, und schlimmstenfalls schwillt die Masse auf einmal enorm an und steigt über. Die Neigung des Theers zum stoßweisen Kochen wird nur zum Theil durch seinen Gehalt an Wasser verursacht; nach Beobachtungen von H. Köhler[1]) ist die Ursache des Uebersteigens der Theerblasen in den meisten Fällen, falls nicht grobe Nachlässigkeit zu Grunde liegt, im übermäßigen Gehalt des Theers an freiem Kohlenstoff

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 270, 233; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 677.

zu suchen. Die sich beim Erhitzen entwickelnden Gas- und Dampfbläschen adhäriren an den feinen Kohlepartikelchen und können nicht sofort entweichen. Dadurch schwillt das Volumen des Theers plötzlich übermäßig an und findet in der Blase nicht mehr Raum. Theere mit einem Kohlenstoffgehalt von 20 bis 28 Proc. zeigen starke Neigung zum Uebersteigen, während die Destillation von Theeren mit nur 12 bis 15 Proc., auch wenn dieselben stark wasserhaltig sind, meistens ganz normal verläuft. Uebrigens scheint aus neueren Beobachtungen desselben hervorzugehen, daß hierbei auch der Gehalt des Theers an gelösten Gasen eine große Rolle spielt, wenigstens wurde deren Auftreten beim Uebersteigen der Blasen in besonders großer Menge bemerkt.

Es fehlt nicht an Vorschlägen zur Verhütung dieser lästigen Erscheinung. E. Luhmann[1]) bringt im Inneren der Theerblase zwischen der Oberfläche des Theers und der unteren Oeffnung des Helms ein linsenförmiges, schmiedeeisernes Gefäß (s. Fig. 105) an, das auf seiner Oberfläche mit einem Wasserreservoir in Verbindung steht und auf der unteren Seite ein aus der Blase ins Freie führendes Ausflußrohr besitzt. Sobald der Arbeiter die Erscheinungen des Uebersteigens beobachtet, öffnet er den Zufluß des Wassers zu diesem Gefäße, welches sich rasch mit kaltem Wasser anfüllt und eine schnelle Abkühlung im oberen Theile der Blase bewirkt. Die dadurch condensirten Dämpfe fallen als Regen auf die Oberfläche des siedenden Theers und beseitigen dadurch die Schaumbildung. Sobald der Zulauf des Wassers zu diesem linsenförmigen Gefäße unterbrochen ist, entleert sich dasselbe sehr rasch wieder. Um ein gänzliches Anfüllen mit Wasser zu ermöglichen, ist das Zulaufrohr in größerer Dimension wie das Ablaufrohr angeordnet. Auf eine ähnliche Einrichtung hat H. Schröder[2]) noch 1893 ein Deutsches Reichspatent erhalten, das mithin werthlos ist. Vermuthlich würde auch die Anordnung einer Brause unter der Mündung des Helms die gleichen Dienste leisten, wie ja bekanntlich der Schaum kochender Flüssigkeiten beim Besprengen mit Wasser fällt. H. Kropff[3]) (D. R.-P. Nr. 55933) verhindert die Schaumbildung, sowie das Ueberlaufen der Maische oder Würze beim Kochen dadurch, daß er auf deren Oberfläche kalte Luft bläst, was auch beim Schäumen des Theers seine Wirkung nicht verfehlen dürfte.

Fig. 105.

Während der ersten Destillationsperiode entwickeln sich permanente Gase, Wasser (Ammoniaksalze enthaltend) und die leichtest flüchtigen Oele des Theeres, welche aber stets mehr oder weniger auch von den schwerer flüchtigen Bestandtheilen mit fortnehmen, theils in Folge der Dampfspannung, welche die letzteren schon besitzen, theils auf mechanischem Wege. Man muß während dieser ersten

[1]) Die Fabrikation der Dachpappe und der Anstrichmasse ꝛc. Wien, Pest und Leipzig, 1883. — [2]) D. R.-P. Nr. 76366 vom 10. December 1893. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 310.

Periode in den Kühlbottich reichlich Wasser laufen lassen, nicht nur, weil man es jetzt mit den leichtest flüchtigen Theerölen zu thun hat, sondern auch namentlich, weil die Condensation des Wasserdampfes und Ammoniaks viel Wärme frei macht. Jedoch genügt ein Wasserrohr von 25 mm Durchmesser bei 5 m Druckhöhe für den Kühlbottich einer Blase von ca. 20 t Inhalt.

Vorlauf.

Man fängt als erste Fraction fast überall dasjenige auf, was zugleich mit Wasser übergeht, und die erste Vorlage enthält also zugleich Ammoniakwasser und Theeröle. Die letzteren bezeichnet man mit verschiedenen Namen; deutsch als Vorlauf, Essenz, leichte Naphta ꝛc., französisch als essences legères, englisch als first runnings, first light oils, crude naphta. Das Wasser macht, je nach seiner vorgängigen Entfernung, mehr oder weniger von dem Volum des Destillates aus; man überzeugt sich von diesem Verhältnisse, indem man eine Probe des aus dem Kühlrohr Rinnenden in einem Glascylinder auffängt, in dem sich Naphta und Wasser augenblicklich von einander absondern, die Naphta oben, das Wasser unten. Natürlich kommt anfangs das meiste Wasser mit wenig Oel, später weniger Wasser mit mehr Oel, und oft gelingt es, den Punkt, wo das Wasser aufhört mitzukommen, ziemlich scharf als Endpunkt der ersten Periode festzuhalten, um die Vorlage dann zu wechseln. Noch sicherer ist es, wenn man darauf wartet, bis die Destillation nachläßt. Man nennt dies in England „the break“. Jetzt kommt manchmal ein oder zwei Stunden fast gar nichts hinüber, als ein wenig Wasser, und von dem eigenthümlichen Geräusche, welches durch das Poltern oder Prasseln des Wasserdampfes in der Blase erzeugt wird, nennt man diese Periode in England „the rattles“. Wahrscheinlich kommt dieses Nachlassen in der Destillation daher, daß die Wasserdämpfe eine bedeutende Menge von Oelen, deren Siedepunkt weiter über dem des Wassers liegt, mit fortführen, und daher, wenn das Wasser aufhört, zu destilliren, zunächst die Temperatur höher steigen muß. Die Ursache des Prasselns ist das Zurückfallen von Wasser in die Blase, welches verdampft war und sich noch innerhalb der Blase condensirt hatte. Wenn dieses mit dem, jetzt weit über 100° erhitzten Theer zusammenkommt, so verdampft es plötzlich in beinahe explosiver Art, was das Prasseln hervorbringt. Etwas Aehnliches bemerkt man oft, wenn man im Laboratorium wasserhaltige Naphta destillirt. Wenn die Temperatur hoch genug gestiegen ist, hört das Prasseln auf und das Destillat kommt jetzt in dickem, ruhigem Strahle hinüber, wo man dann fast immer die Vorlage wechselt, und das neue Destillat als „Leichtöl“ (second light oil, huiles legères) auffängt.

Das Aufhören des Mitkommens von Wasser ist für sich allein kein sicheres Zeichen für das Wechseln der Vorlage, denn manchmal kommt ein wenig Wasser nicht nur während der ganzen folgenden Destillationsperiode, sondern sogar noch mit dem Schweröle (von dem Hydratwasser des Phenols). Man achtet daher auch auf den Geruch, das specifische Gewicht und die Menge des Destillates, sowie auch, wenn ein solches vorhanden ist, auf das Thermometer in der Blase.

Der Geruch, welcher sich natürlich nicht gut definiren läßt, zeigt dem Arbeiter in der Regel ganz deutlich, wenn er von dem Vorlauf zum Leichtöl übergehen muß; der erstere riecht viel durchdringender als das letztere, und der Uebergang zwischen beiden ist in dieser Beziehung ein ziemlich plötzlicher. Das specifische Gewicht nimmt langsam zu, doch hat das Aräometer beim Steinkohlentheer nicht entfernt dieselbe Bedeutung, wie bei den anderen Theerarten.

Wenn man nach den Angaben des Thermometers in der Theerblase (S. 323) arbeitet, so macht man z. B. folgende Fractionen, welche hier gleich sämmtlich angeführt werden sollen:

1. Vorlauf bis 105 oder 110°,
2. Leichtöl bis 210°,
3. Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) bis 240°,
4. Schweres Oel (auch Kreosotöl genannt) bis 270°,
5. Anthracenöl über 270°.

An anderen Orten mag man wohl etwas abweichend fractioniren, was zum Theil auch mit der Stellung des Thermometers in der Blase zusammenhängt. So macht man z. B. in einer anderen (deutschen) Fabrik folgende Fractionen:

1. Leichtes Oel mit Ammoniak bis 165 oder 170°,
2. Mittelöl (für Carbolsäure und Naphtalin) bis 230°,
3. Schweröl bis 270°,
4. Anthracenöl.

Nach Girard und de Laire[1]) macht man folgende Fractionen:

1. Huiles legères, von 30 bis 140°, specif. Gew. 0,780 bis 0,850,
2. Huiles moyennes, von 150 bis 210°, specif. Gew. 0,830 bis 0,890,
3. Huiles lourdes, von 220 bis 350° und darüber, specif. Gew. 0,920 bis 0,930.

(Die specifischen Gewichte sind entschieden unrichtig und bezeugen wiederum eine unerklärlich oberflächliche Verwechselung mit Paraffinölen.)

Zur Controle einer Reihe stehender Blasen von 300 bis 500 Centner Füllung hat der eine von uns (H. K., nicht publicirt) eine Blase von 300 Ctr. Inhalt unter Zuhülfenahme des Thermometers destillirt. Sämmtliche Blasen wurden auf mittelhartes Pech getrieben und mit Ausnahme der hier beobachteten im Vacuum abdestillirt. Die Tabelle auf folgender Seite giebt die Resultate dieser Beobachtungen.

Zur Erläuterung fügen wir noch bei, daß mit Entnahme der Proben erst begonnen wurde, nachdem die Blase in regelrechtem Betriebe war, und zwar geschah die Entnahme derart, daß zur Erzielung eines zuverlässigen Resultates zu jeder Probe der Theil für sich aufgefangen wurde, welcher innerhalb 10 Minuten überging. Sie wurden, jede für sich, gut gemischt und ein aliquoter Theil zur Untersuchung genommen. Die specifischen Gewichte beziehen sich, so lange die Oele ohne Ausscheidung blieben, auf eine Temperatur

[1]) loco cit.

Zeit der Probeentnahme	Temperatur im Helm der Blase	Ammoniakwasser		Oel		Destillationsperiode	Gesammtmengen der Destillate
		Vol.-Proc. der Probe	Spec. Gew.	Vol.-Proc. der Probe	Spec. Gew.		
8 Uhr Vormittags	80°	40	1,0600	60	0,8780	Vorlauf	
10 „ „	92°	57	1,0200	43	0,8910	„	
12 „ Mittags	95°	60	0,9900	40	0,8920	„	
2 „ Nachmittags	96°	63	0,9950	37	0,8930	„	
4 „ „	97°	65	0,9960	35	0,8970	„	
6 „ Abends	97°	70	0,9990	30	0,9010	„	
8 „ „	98°	80	1,0000	20	0,9020	„	
10 „ „	98°	75	1,0000	25	0,9050	„	880 kg Wasser
12 „ Nachts	98,5°	70	1,0000	30	0,9050	„	400 kg Oel
2 „ Morgens	98°	70	1,0000	30	0,9100	„	specif. Gew. 0,9250
4 „ „	98°	65	1,0000	35	0,9170	„	
6 „ „	98°	60	1,0020	40	0,9220	„	
8 „ Vormittags	98°	50	1,0050	50	0,9230	„	
10 „ „	98°	30	1,0500	70	0,9500	„	
10½ „ „	167°	6	1,0950 bei + 15°	94	0,9600	Leichtöl	
11 „ „	220°	—	—	100	0,9800	„	250 kg Oel
11½ „ „	223°	—	—	100	1,0000	„	specif. Gew. 0,9950
12 „ Mittags	230°	—	—	100	1,0100	Carbolöl	
12½ „ Nachmittags	239°	—	—	100	1,0150	„	
1 „ „	240°	—	—	100	1,0230	„	520 kg Oel
1½ „ „	252°	—	—	100	1,0250	„	specif. Gew. 1,0150
2 „ „	255°	—	—	100	1,0290	Kreosotöl	
2½ „ „	263°	—	—	100	1,0350	„	
3 „ „	265°	—	—	100	1,0400	„	
3½ „ „	26[illegible]°	—	—	100	1,0490	„	1800 kg Oel
4 „ „	278°	—	—	100	1,0570	„	specif. Gew. 1,045
4½ „ „	280°	—	—	100	1,0650	Anthracenöl	
5 „ „	285°	—	—	100	1,0860	„	
5½ „ „	285°	—	—	100	1,0950	„	
6 „ Abends	290°	—	—	100	1,0990	„	1450 kg Oel
6½ „ „	285°	—	—	100	1,0995 bei + 15—30°	„	specif. Gew. 1,095

von 15°, vom Carbolöl ab auf eine solche von 30°. Die Destillation wurde absichtlich nicht forcirt, um einen gleichmäßigeren Verlauf derselben herbeizuführen.

Bei Theeren von bekannter Beschaffenheit gehören zu den wichtigsten Kennzeichen für das Wechseln der Vorlagen die Zeit der Destillation und die Menge des Destillates. Erstere wechselt selbstverständlich sehr nach der Größe und zum Theil auch nach der Gestalt, der Einmauerung ꝛc. der Blase. Hierüber werden einige Angaben am Schlusse dieses Capitels erfolgen, ebenso über die Menge des Destillates. Hier sei nur noch einmal darauf hingewiesen, daß man nach letzterer nur dann gehen kann, wenn jede Blase ihre eigenen Vorlagen besitzt, was bei einer größeren Anzahl derselben sehr complicirt wird. Heute hat man in größeren Theerdestillationen die Einrichtung wohl ganz allgemein so getroffen, daß jede Blase zwei Recipienten von je 1 bis 2 obm Inhalt besitzt, welche an verschiedenen Stellen mit Schaugläsern versehen sind, um den Stand der Flüssigkeit darin feststellen zu können. Mit dem Auslauf des Kühlers ist eine gußeiserne Vase combinirt, die in einem Dreiweghahn endigt, welcher gestattet, je nach seiner Stellung das Destillat bald in den einen, bald in den anderen Recipienten laufen zu lassen. Von diesen Recipienten aus werden dann die einzelnen Destillate, die man mit Hülfe der beschriebenen Vorrichtung fractionirt auffangen kann, durch besondere Rohrleitungen, Montejus, Pumpen ꝛc. den für sie bestimmten Sammelgefäßen zugeführt. Diese Einrichtung ist keineswegs complicirt und gestattet ein genaues Messen der einzelnen Destillate nach ihrem Volum, das man in bekannter Weise auf das absolute Gewicht derselben umrechnen kann. Entschieden zu verwerfen ist dagegen das Auffangen der Destillate verschiedener Blasen in einer und derselben Vorlage, weil dadurch die Controle der einzelnen Blasen wesentlich erschwert wird. Wir werden die besprochene Einrichtung später, bei der Behandlung der Destillation im Vacuum, genauer kennen lernen.

Es sei schon hier bemerkt, daß man öfters versucht hat, gleich bei der ersten Destillation des Theers die Producte in eine größere Anzahl von Fractionen zu spalten. Alle diese Versuche sind mißlungen, und dabei wird es wohl auch bleiben. Man bekommt unter keinen Umständen dabei irgendwie reinere Producte und erspart keine einzige der späteren Rectificationen, hat also die ganze Mühe umsonst. Dies liegt in der Natur der fractionirten Destillation, welche erst in neuerer Zeit durch eine Reihe von Arbeiten[1]) aufgeklärt worden ist. Die verschiedenen Bestandtheile einer Mischung destilliren nämlich nicht einfach nach der Ordnung ihrer Siedepunkte, nicht einmal mit Berücksichtigung der Dampftension der noch nicht am Siedepunkt angelangten Körper, sondern man muß auch noch die Dampfdichte in Betracht ziehen. Man findet nach Dossios und Wanklyn die Quantität jedes einzelnen Bestandtheiles,

[1]) Dossios, Jahresber. f. Chem. 1867, S. 92; Wanklyn (Philosophical Magazine (4) 45, 129); Glasham (ibid. p. 273); Naumann (s. u.); Thorpe (Journ. Chem. Soc. 1879, 35, 544); F. D. Brown (ibid. p. 547; 1881, 39, 304); Konovalow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2224 u. 2678 u. a. m.

welcher bei einer gewissen Temperatur überdestillirt, wenn man seine Dampfspannung beim Siedepunkte der Mischung mit seiner Dampfdichte (oder, was dasselbe ist, seinem Moleculargewichte) multiplicirt. So siedet z. B. Holzgeist (CH_4O, Moleculargewicht = 32) bei 60°, Jodmethyl (CH_3J, Moleculargewicht = 142) bei 72°; aber aus einer Mischung von beiden destillirt mehr von dem letzteren. Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt 47°) und 9 Thln. Alkohol (Siedep. 78°) siedet constant bei 43 bis 44° und behält bei der Destillation seine Zusammensetzung. Die Flüssigkeit, welche die höchste Dampfspannung hat, destillirt daher nicht nothwendiger Weise am schnellsten, denn was ihren Begleitern an Spannung fehlt, das können sie durch ihre größere Dampfdichte ersetzen. Wenn man die Tension mit t, die Dampfdichte mit d bezeichnet, so ist für verschiedene Flüssigkeiten $x = ktd$, wobei k eine für jeden einzelnen Fall durch Versuche zu ermittelnde Constante bedeutet. Wenn die Dampfdichten und Tensionen einander umgekehrt proportional und die Werthe von k gleich sind, so werden die Producte $k_n t_n d_n$ alle gleich sein, d. h. die Mischung wird während der ganzen Destillation unverändert bleiben. Homologe Reihen, deren einzelne Glieder also um CH_2 verschieden sind, sind aus diesem Grunde durch Fractioniren schwer zu trennen; denn während die Dampfspannung mit jedem CH_2 sinkt, steigt die Dampfdichte. Dies erklärt auch, warum so viele Körper in einem Strome von Wasserdampf viel schneller destilliren, weil dieser zu den leichtesten Körpern gehört, während die Dämpfe gewöhnlich schwer sind. Bei vermindertem Drucke wird, wie man früher annahm, der Unterschied zwischen den Dampftensionen verschiedener Flüssigkeiten vergrößert, während die Dampfdichten gleich bleiben[1]); daher sollten sie sich leichter von einander trennen lassen, woher der günstige Erfolg der Exhaustoren bei der Gasfabrikation, wie auch bei der Theerdestillation (s. später) zu erklären wäre. Nach neueren Untersuchungen tritt jedoch diese leichtere Trennung nicht ein, indem auch bei vermindertem Drucke die Siedepunktsintervalle ziemlich dieselben bleiben.

Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt bei der Destillation einen Siedepunkt, der niedriger ist, als jener der flüchtigeren Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff (Siedep. 47°) und Wasser siedet bei 43° ꝛc. Naumann[2]) hat diese Beobachtung verallgemeinert und gefunden, daß der constante Siedepunkt des Gemisches stets niedriger liegt, als der des flüchtigen Bestandtheiles; auch ist das Mengenverhältniß ein constantes, nämlich ebenfalls gleich dem Verhältniß der Dampfspannungen beider Bestandtheile, gemessen bei der Siedetemperatur, multiplicirt mit deren Moleculargewichten. Auch dieses Verhalten ist von Wichtigkeit für die Theerdestillation, weil bei derselben Wasser und nicht damit mischbare Oele zusammen in Betracht kommen. Obwohl z. B. bei 98° die Spannung des Naphtalindampfes nur 20 mm, die des Wassers 712 mm ist, so gehen doch bei dieser Temperatur 49,4 g Wasser mit 8,9 g Naphtalin über.

---

[1]) Winkelmann, Pogg. Ann., N. F. 1, 430. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 1421, 1819, 2014 u. 2099.

Kaum ist es nöthig zu sagen, daß überhaupt die Grenze zwischen den einzelnen Fractionen keine ganz scharfe ist und daß man in verschiedenen Fabriken auch verschieden verfährt. Hier wird die Vorlage etwas früher gewechselt als da; das geht schon recht deutlich aus den vorhin gemachten Temperaturangaben hervor. Ja an manchen Orten macht man gar keinen Unterschied zwischen Vorlauf und Leichtöl und fängt alles als Rohnaphta auf, bis das specifische Gewicht 1,0 erreicht ist. Hiernach muß sich eben die weitere Verarbeitung der Oele richten. Jedenfalls findet man in der ersten Vorlage Wasser und Vorlauf (resp. Leichtöl) zusammen, letzteren auf ersterem schwimmend. Das Wasser ist stark ammoniakhaltig, stimmt in jeder Beziehung mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken überein und wird wie dieses weiter verarbeitet; hiervon handelt der zweite Band dieses Werkes. Beide Flüssigkeiten trennen sich sofort scharf von einander; das Wasser wird entweder von unten abgepumpt, oder durch ein vom Boden der Vorlage ausgehendes und wieder nach oben steigendes Rohr continuirlich nach einer daneben stehenden Vorlage abgeleitet, oder derselbe Zweck durch eine nicht bis auf den Boden der Vorlage gehende Scheidewand erreicht ꝛc.

Leichtöl.

Die zweite Fraction (wenn man überhaupt das vor dem Carbolöl Kommende in zwei Fractionen trennt) fängt da an, wo die Destillation nach einiger Unterbrechung wiederum, und zwar jetzt ganz glatt, ohne Gefahr des Uebersteigens, und in vollem Strahle vor sich geht. Dieses Destillat ist nicht mehr naphtaartig, sondern mehr öliger Natur; man nennt es in England „light oil“ schlechthin, oder „second light oil“; in Frankreich huile legère; in Deutschland Leichtöl oder Mittelöl; doch schließt letzteres schon die nächste Fraction mit ein, welche wir als „Carbolöl“ bezeichnen. Wir werden diese zweite Fraction hier einfach als „Leichtöl“ unterscheiden. Man fängt als solches in den englischen und französischen, und zum Theil in den deutschen Fabriken das Destillat auf, bis sein specifisches Gewicht demjenigen des Wassers gleich kommt. Um dies zu probiren, läßt der Arbeiter einige Tropfen in einen mit Wasser theilweise gefüllten Cylinder laufen und schüttelt um; wenn das Oel in einzelnen kugelförmigen großen Tropfen in dem Wasser schweben bleibt, so hat es gerade 1,0, und es ist jetzt Zeit, die Vorlage zu wechseln und auf „Carbolöl“ einzustellen. Wo man nach einem in den Theer selbst reichenden Thermometer arbeitet, wird dieser Punkt bei etwa 210° eintreten. Man sieht schon hieraus, daß das Leichtöl schon Phenol (Siedep. 180°) und Naphtalin (Siedep. 217°) in Menge enthält, doch muß man bedenken, daß in dem oberen Theile der Theerblase, dem Helme ꝛc., immer eine gewisse Abkühlung stattfindet und daß sich dort die Dämpfe wieder theilweise condensiren; daher kommt die Hauptmenge, namentlich des Naphtalins, erst in der nächsten Fraction. Wenn ein Hauptgewicht auf Phenol und Naphtalin gelegt wird, so richtet man auch die Fractionirung dementsprechend ein. In diesem Sinne ist das zweite auf S. 323 gegebene Beispiel zu verstehen, wo das von 165° oder 170° bis 230°

übergehende „Mittelöl“ weitaus den größten Theil des Phenols und Naphtalins umfassen wird, namentlich wenn sich das Thermometergefäß nicht im Theer, sondern im Dampfe befindet.

Eine andere zuweilen angewendete Probe für den Uebergang von Leichtöl zu Schweröl ist die, daß man einige Tropfen des Destillates auf ein kaltes Stück Eisen fallen läßt. Wenn sie durch Krystallisation von Naphtalin erstarren, so ist es Zeit zum Umstellen; doch gilt dies nur für den Fall, daß man kein „Carbolöl“ als solches auffängt (s. unten).

Während der Destillation des Leichtöles, also sobald die Unterbrechung (the „break“) eingetreten ist, kann man ohne alle Gefahr des Uebersteigens das Feuer verstärken, obwohl selbst jetzt fast immer noch ein wenig Wasser mitkommt, vermuthlich in Folge der Spaltung von Hydraten des Phenols. Da jetzt die Temperatur der Dämpfe höher ist und weit mehr von diesen herüberkommt, so wird das Kühlwasser bald warm; man darf aber doch nur wenig oder gar kein frisches Wasser zulaufen lassen, so daß das Kühlwasser zu Ende der Leichtölperiode etwa 40° Wärme hat. Wenn man auf „Mittelöl“ in dem eben angegebenen Sinne arbeitet, muß man noch höher, etwa auf 50 bis 60°, gehen. Später muß man mit dem Zulassen von kaltem Wasser ganz aufhören und ist sogar manchmal genöthigt, den Kühlbottich durch Einblasen von Dampf auf die nöthige Temperatur zu erwärmen, wozu dann das Dampfrohr unten in vielen Löchern ausmünden sollte (*b*, Fig. 95, S. 328), weil gerade in den untersten Windungen des Kühlrohres die Gefahr der Verstopfung am größten ist. Eine solche tritt in noch höherem Grade gegen Ende der Destillation ein, wie wir später sehen werden; doch kann man sie stets ohne Schwierigkeit überwinden, wie denn die englischen Fabriken manchmal nicht einmal ein Dampfrohr im Kühlbottich besitzen.

Wenn man die Temperatur des Kühlwassers zu niedrig hielte, so würde in der späteren Zeit der Leichtölperiode schon Naphtalin auskrystallisiren und das Kühlrohr verstopfen, wodurch natürlich eine höchst bedenkliche Spannung in der Theerblase entsteht. Die, wenn auch selten, vorkommenden Explosionen solcher Blasen rühren wohl gewöhnlich von einer Vernachlässigung in dieser Beziehung, entweder während der Naphtalin- oder während der Anthracenperiode, her. Auf der anderen Seite darf man zu Anfang der Leichtölperiode das Wasser doch noch nicht warm werden lassen, weil dann noch ganz erhebliche Mengen von Benzol, und noch viel mehr Toluol, Xylol ꝛc. hinüberkommen. Gerade darum scheint es in vieler Beziehung sehr zweckmäßig, erst dann zu fractioniren, wenn Benzol und seine Homologen sicher fast ganz hinüber sind, und man im „Mittelöl“, bei warmem Kühlwasser, nicht mehr wesentlich auf sie zu rechnen braucht.

Ob eine Verstopfung eingetreten ist oder nicht, wird der Arbeiter am leichtesten an der Stelle des Kühlrohres sehen, wo es aus dem Kühlfaß heraustritt, und wo es stets gekröpft sein muß, um das Gasabführungsrohr anbringen zu können. Hier muß das Rohr warm sein und das Destillat muß continuirlich ausfließen; am besten sieht man dies, wenn sich dort eine Glasglocke (*c*, Fig. 101, S. 332) befindet. Wo ein Zwischengefäß (*e*, Fig. 101) mit

Hähnen für die verschiedenen Fractionen vorhanden ist, könnte das Destillat in diesem, oder in den die Producte abführenden Röhren *gg* krystallisiren. Dies wird gerade darum nicht so gefährlich sein, weil sich erst das ganze Gefäß *e* füllen darf, ehe das Kühlrohr selbst verstopft wird. Man wird es am Erkalten des Gefäßes *e* oder der Hähne *f* bemerken; wenn die Leitungsröhren *h* in der Erde liegen, bedeckt sind, hinreichend Fall haben und nicht zu weit verlaufen, werden sie sich nicht leicht verstopfen, sollten aber der Vorsicht wegen doch stets mit Dampfhähnen zum Durchblasen von Wasserdampf versehen sein.

Wo man mit Absaugen durch eine Luftpumpe oder einen Injector, in der später zu beschreibenden Weise, arbeitet, kann man die Gefahr einer Verstopfung des Kühlrohres als gar nicht existirend betrachten. Jedenfalls muß übrigens auf der Blase ein Sicherheitsventil oder eine dasselbe ersetzende Vorrichtung vorhanden sein, z. B. ein nur lose aufgekitteter Deckel auf dem Mannloch (S. 322).

Um der Explosionsgefahr durch Verstopfung der Kühlschlange vorzubeugen, schlägt J. Vaughan[1]) vor, die Blase durch ein bis fast zum Boden reichendes und durch den Deckel aufsteigendes, recht weites Rohr mit einem größeren, neben dem Ofen, tiefer als die Blase, gelegenen cylindrischen leeren Kessel zu verbinden. Das Verbindungsrohr trägt an seiner höchsten Stelle eine Erweiterung und in dieser befindet sich ein durch sein eigenes Gewicht sich schließendes Ventil. Das ganze Rohr ist möglichst warm gelegen. Bei etwa eintretender Spannung im Inneren der Blase steigt deren Inhalt durch das Verbindungsrohr auf, hebt das Ventil und tritt in den leeren Cylinder ein. Augenscheinlich kommt dies ganz auf dasselbe, wie die von Brönner vor vielen Jahren getroffene Einrichtung (S. 323), heraus.

Carbolöl.

Was nun herüberkommt, nachdem das specifische Gewicht auf 1,0 gestiegen ist, wurde in der früheren Zeit der Theerdestillation oft gar nicht mehr fractionirt, sondern gleich bis zum Ende der ganzen Arbeit auf einmal aufgefangen und als „Schweröl“ oder „Kreosotöl“ (huiles lourdes, creosote oil, heavy oil, dead oil) an die Holz-Imprägnirانstalten verschickt, ohne es irgend weiteren Manipulationen zu unterwerfen. Nur bisweilen bot sich eine Gelegenheit dar, den ersten und den letzten Theil des Schweröles besonders zu verwenden, den ersten für Carbolsäure, den letzten als Schmieröl. Wenn man es speciell auf Carbolsäure abgesehen hatte, so machte man früher kaum eine besondere Fraction dafür, sondern trieb nur das Leichtöl, welches ja ohnehin den größten Theil des eigentlichen Phenols enthält, etwas weiter. Freilich kommen Phenol und seine Homologen, wie wir im achten Capitel sehen werden, stets noch weiter im Schweröl vor, und bedingen, wie man früher annahm, zum großen Theil dessen Wirksamkeit als Holzconservirungsmittel; es ist aber, wenn überhaupt möglich, sehr schwierig und kostspielig, reines Phenol aus eigentlichem Schweröl zu

[1]) Engineer 1880, 5, 298; Chem. Industrie 1880, S. 205.

machen, und geschieht daher wohl nur ausnahmsweise. Daher ist man, seitdem die Theerfarbenindustrie, die Pikrinsäurefabrikation, die Desinfection und die Medicin (namentlich auch die Chirurgie) großer Mengen von Phenol benöthigen, dazu übergegangen, eine besondere Fraction zu machen, welche speciell reich an diesem Körper ist und daneben stets sehr viel Naphtalin enthält. Obwohl nämlich die Siedepunkte dieser Körper ziemlich weit aus einander liegen (180 bis 217°), so wird doch eine sehr große Menge von Naphtalin schon weit unter diesem Siedepunkte mit hinübergerissen, und andererseits wird Phenol noch über seinen Siedepunkt hinaus in dem Theerrückstande zurückgehalten. In England, wo man nicht mit dem Thermometer arbeitet, läßt man das Leichtöl scharf abbrechen, wenn das Destillat = 1,0 wird; auch kann man schon aus der gelberen Farbe des Destillates und seinem veränderten Geruche einen Schluß ziehen. Man läßt alsdann ein bestimmtes Quantum des jetzt herüber kommenden Schweröles als „carbolic oil" in eine besondere Vorlage fließen und wechselt, wenn dieses Quantum übergegangen ist, zu dem eigentlichen „creosote oil" um. In zwei Londoner Fabriken ist das Quantum, das von einer Blasenfüllung von 2000 bis 2500 Gallonen Theer als Carbolöl abgenommen wird, 100 Gallonen, d. i. ungefähr 4 oder 5 Gewichtsproc. vom Theer. Gewöhnlicher Lancashire-Theer giebt 5 Volumproc. gutes Rohphenol, welches 65 Volumproc. einer Carbolsäure giebt, die bei gewöhnlicher Temperatur schon mit Leichtigkeit krystallisirt (Watson Smith, Journ. Chem. Soc. 49, 21).

Wo man sich mehr nach dem Thermometer richtet, was wegen des unvermeidlichen Besteigens der Blase sehr unbequem ist, nimmt man in manchen Fabriken die zwischen 210 bis 240° übergehende Fraction als Carbolöl ab, in anderen Fabriken vereinigt man das Leichtöl mit dem Carbolöl und fängt als „Mittelöl" von 170 bis 230° auf. Allgemeine Angaben hierüber lassen sich indessen nicht machen; die Destillationstemperaturen hängen, wie man beobachtet hat, zu sehr von der Form und Größe der Theerblasen, sowie der Art ihrer Einmauerung und der Schnelligkeit des Abtriebes ab. Große Blasen fractioniren erfahrungsgemäß viel besser als kleine, woher es kommt, daß ein und derselbe Theer in verschiedenen Blasen ganz verschiedene Resultate geben kann; viel zuverlässiger für die richtige Trennung der Destillate ist daher die Beobachtung des äußeren Befundes derselben und namentlich sind es die Ausscheidung des Naphtalins aus den erkalteten Oelen, das Verschwinden desselben, sowie das Auskrystallisiren von Anthracen aus denselben, welche geeignete Anhaltspunkte bieten.

Das reichliche Auskrystallisiren von Naphtalin beim Erkalten ist ein Zeichen, daß von jetzt ab nicht mehr viel Phenol kommen wird und daß man daher die Vorlage für Schweröl wechseln soll. Naphtalin ist nämlich in Phenolen viel leichter löslich als in den schweren indifferenten Theerölen, und wird daher im Destillate größtentheils gelöst bleiben, so lange noch erheblichere Mengen von Phenolen dabei sind, dagegen beim Erkalten massenhaft auskrystallisiren, wenn das Destillat sehr wenig Phenol mehr enthält; doch leidet diese Regel viele Ausnahmen.

Jede Fabrik muß es natürlich für sich ausprobiren, welche genaueren Bedingungen von ihr für die Begrenzung dieser Fraction einzuhalten sind, je nach der Größe und Gestalt ihrer Blasen, der Stellung des Thermometers, der Qualität des Theers ꝛc. Das Maßgebende wird sein, daß bei der darauf folgenden Behandlung des Carbolöls auf rohe Carbolsäure die richtige Beschaffenheit derselben erreicht wird, wie sie im achten Capitel beschrieben werden wird. Das Naphtalin kommt ohnehin stets in mehr als genügender Menge mit, und krystallisirt beim Erkalten dieser Fraction in sehr reichlicher Menge aus. Nur ausnahmsweise enthalten die Theere so wenig Naphtalin, daß dasselbe sich hierbei nicht schon theilweise ausscheiden kann. Man muß deshalb die früher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gegen das Verstopfen des Kühlrohres, der Leitungsröhren ꝛc. beobachten.

Schweröl.

Die nach dem Carbolöle kommenden Oele, das eigentliche Schweröl, enthalten zunächst noch immer viel Naphtalin, und lassen gewöhnlich etwas davon herauskrystallisiren, wenn man sie in einer flachen Schale erkalten läßt. Nach einiger Zeit jedoch hört dies auf; das Naphtalin tritt soweit zurück, daß es in den übrigen flüssigen Kohlenwasserstoffen auch nach dem Erkalten völlig gelöst bleibt, und da das Phenol und seine Homologen, welche den Producten einen scharfen, frictionsbefördernden Charakter geben, schon früher aufgehört haben, so besitzt der jetzt kommende Theil einen milderen, mehr wirklich öligen Charakter, welcher das Product zur Verwendung von Wagenschmiere tauglich macht. Man nennt es daher in England auch „soft oil“ oder „liquid creosote oil“. Es kommt gewöhnlich, wenn etwa die Hälfte alles Schweröles (gerechnet bis zur Destillation auf hartes Pech) hinübergegangen ist. Ehe das Anthracen eine technische Verwerthung hatte, ließ man bisweilen, wo sich Absatz dafür fand, besonders als im Anfang der sechziger Jahre der amerikanische Bürgerkrieg den Preis des wichtigsten Rohmaterials der Wagenfettfabrikanten, des Harzes, enorm in die Höhe getrieben hatte, die ganze zweite Hälfte des Schweröls, anfangend vom „soft oil“ und einschließlich der letzten, butterähnlich erstarrenden Antheile, als „Schmieröl“ in eine besondere Vorlage fließen, oder man trennte auch noch den ersten von dem letzten Theil, ungefähr dem, was jetzt als Anthracenöl aufgefangen wird. Man unterscheidet dann den ersten Theil, welcher ganz flüssig bleibt und frisch eine gelbgrüne, später ins Dunkelbraune übergehende Farbe zeigt, als „gelbes Kreosot“ (yellow creosote), welches als Schmiermittel einen geringeren Werth als der zweite, butterartig erstarrende Theil, das „solid creosote“ oder „green grease“, besitzt. Auch jetzt geschieht dies wieder in einigen Fabriken.

In Deutschland fängt man ganz allgemein den zwischen dem Carbolöl und dem Anthracenöl übergehenden Theil als „Kreosotöl“ auf und nur in seltenen Fällen macht man eine Zwischenfraction des keinerlei Ausscheidung zeigenden Antheils, den man später für sich nochmals fractionirt, um weitere Mengen von Anthracen daraus zu gewinnen. Seit dem bedeutenden Preissturz des Anthracens ist aber der Gewinn hieraus ein sehr fraglicher geworden.

Anthracenöl.

Neuerdings wird wohl nur ausnahmsweise eine Trennung des Schweröls in der Absicht vorgenommen, um daraus ein Schmiermaterial zu gewinnen, welches immerhin als solches einen untergeordneten Werth besitzt und dem Harzöl oder den Petroleumschmierölen hierin weit nachsteht. Man trennt vielmehr von dem Schweröl nur die letzte Fraction, das Anthracenöl, ab, und verwendet alles übrige zusammen in der im achten Capitel zu beschreibenden Weise. Um so wichtiger ist aber jene letzte Fraction geworden, seitdem einer ihrer Bestandtheile, das Anthracen (früher Paranaphtalin genannt), durch Gräbe's und Liebermann's Entdeckung der künstlichen Darstellung der Krappfarbstoffe aus demselben (1868) zu dem weitaus werthvollsten Producte der Theerdestillation geworden ist. In Schottland, wo der zu Gebote stehende Theer zu wenig Carbolsäure und Anthracen ergiebt, macht man diese Trennung nicht, sondern fängt alles zusammen als Kreosotöl zum Imprägniren auf.

Der Beginn der Anthracenölperiode wird entweder nach äußeren Anzeichen oder nach dem Thermometer, allenfalls auch nach der Quantität des Destillates bemessen. Man rechnet gewöhnlich, daß etwa das letzte Sechstel des Schweröls (von 1,0 specif. Gew. bis zu hartem Pech gehend) als Anthracenöl fällt. Als letzteres kann man auffangen, wenn die Periode vorbei ist, wo das Destillat auch nach völligem Erkalten flüssig bleibt, wo also wieder eine Ausscheidung von Festem beginnt. Wo man mit dem Thermometer arbeitet, nimmt man 270° als Anfangspunkt an. In diesem Falle findet man Uebereinstimmung aller Angaben, vermuthlich, weil jetzt das Thermometergefäß überall sich nur im Dampfe befindet. In England fängt man übrigens öfters noch erstes und zweites Anthracenöl (green oil oder red oil) besonders auf, und sammelt hier zuweilen die Hälfte alles Schweröls als Anthracenöl auf.

Beendigung der Destillation.

Diese richtete sich früher nur danach, ob man weiches oder hartes Pech in der Blase zurücklassen wollte. Zuweilen, aber selten, hörte man schon auf, wenn das Leichtöl völlig hinübergekommen war; was dann zurückbleibt, wurde in England „Asphalt", in Frankreich „brai liquide" genannt und bei Straßenpflasterungen, zum Schutze von der Erdfeuchtigkeit ausgesetzten eisernen Reservoirs und ähnlichen Zwecken verwendet (s. Cap. 6).

Fast immer ging man weiter und arbeitete entweder auf weiches oder auf hartes Pech (brai gras — brai sec; soft pitch — hard pitch). Weiches Pech erhält man, wenn man nur etwa die Hälfte alles Anthracenöls abdestillirt, mittelhartes Pech, wenn man noch ein weiteres Viertel Anthracenöl fortnimmt; hartes Pech, wenn man die Destillation bis zum Schluß fortsetzt, wie es gleich beschrieben werden soll. Die Eigenschaften dieser Pechsorten werden im nächsten Capitel beschrieben werden.

Seitdem gerade das Anthracen das gesuchteste und werthvollste Product der Theerdestillation geworden ist, führt man wohl allenthalben, wenigstens in

einigermaßen größeren Fabriken und da, wo nicht der Theer ganz besonders anthracenarm ist (vergl. S. 350), die Destillation bis zu Ende, so daß schließlich hartes oder doch ziemlich hartes Pech in der Retorte zurückbleibt. In England und Frankreich läßt man das Pech oft auch in diesem Zustande ausfließen; oft aber, und in Deutschland wohl immer, verfährt man anders, wie wir sehen werden.

Schon während der Kreosotölperiode muß man den Wasserzufluß im Kühlbottich ganz abstellen und das Wasser in demselben ins Kochen kommen lassen; je nach den Umständen wird man dies sogar durch Einleiten von Dampf befördern müssen. In der letzten Periode der Destillation scheidet das Destillat ein Gemenge von Anthracen, Phenanthren, Carbazol ꝛc., später auch Chrysen, Pyren ꝛc. ab und wird gewöhnlich zuletzt so reich an diesen Körpern, daß es beim Erkalten zu einer dicken, butterartigen Masse erstarrt, und ein Verstopfen aller Röhren herbeiführen würde. Dies muß man natürlich durch Warmhalten des Kühlbottichs und der Leitungsröhren vermeiden. Bei der Anwendung von Dampf und ganz sicher bei der eines Vacuums (s. unten) tritt es ohnehin nicht ein. Das ablaufende Oel soll etwa 60° warm sein. Wenn man bis zu hartem Pech geht, so wird die Destillation im letzteren Stadium wieder sehr träge; ihr Aufhören bestimmt sich nach der Farbe, der Art des Erstarrens und nach der Quantität des Destillates, nach der Destillationszeit und nach dem eigenthümlichen, jetzt wieder wechselnden Geruche. Das Thermometer nützt hier nichts mehr, weil man gewöhnlich Dampf mit anwendet; übrigens würde ohne dieses ein Quecksilberthermometer jetzt gar nicht mehr anwendbar sein, weil die Temperatur im Inneren der Blase jetzt wohl 360° und darüber erreichen wird. Bei den Theeren, welche zu wenig Anthracen ꝛc. enthalten, um erstarrende Destillate zu geben, muß man sich an die übrigen Kennzeichen halten. Oft richtet man sich auch nach dem Aräometer; wenn z. B. dasselbe im Destillate 1,080 bis 1,090 zeigt, behält man im Rückstande noch mittelweiches Pech, bei 1,120 schon hartes Pech; doch stimmt dies nicht für alle Theersorten, und muß für jede besonders ausprobirt werden. Sobald das Destillat einen gummischleimartigen Zustand annimmt, muß man aufhören, da dieses Product, obwohl es noch Anthracen enthält, sich nicht filtriren läßt. Maßgebend ist unter allen Umständen die Menge des Destillates, nach welcher sich die Härte des in der Blase verbleibenden Pechs bestimmen läßt. In dieser Beziehung bietet auch eine Untersuchung von H. Köhler[1]), betr. die Vorausbestimmung des Pechrendements eines Steinkohlentheers aus seinem Gehalt an freiem Kohlenstoff, einen einigermaßen zuverlässigen Anhaltspunkt.

Wenn man die Destillation zu lange fortsetzt, so wird dadurch Schaden in mehrfacher Beziehung gestiftet. Erstens wird das Anthracen zu sehr mit Pyren und Chrysen verunreinigt. Zweitens wird das Pech schon halb koksartig; schlimmstenfalls läuft es gar nicht mehr aus, aber selbst, wenn es dies thut, erstarrt es nicht in glasiger, sondern in poröser, blasiger Form, und ist

[1]) Dingl. polyt. Journ. 270, 233; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 677.

dann ganz unverkäuflich. Drittens leidet selbstverständlich die Blase sehr unter dieser Behandlung.

E. Kopp[1]) schlug vor, aus den Theerblasen nur 120 bis 150 Liter Schweröl abzutreiben und das zurückbleibende weiche Pech, in welchem (aus der Turiner Gasfabrik stammend) er 4 bis 6 Proc. Anthracen[2]) gefunden hatte, in einem besonderen Gefäße bis zu hartem Pech zu destilliren. Das Gefäß solle mehr breit als tief, das Abzugsrohr weit sein, nur 15 bis 20 cm über dem Niveau des siedenden Pechs einmünden und sich sogleich abwärts neigen, um die schweren Dämpfe besser abzuleiten. Gegen das Ende solle man dies noch durch überhitzten Wasserdampf oder einen Strom von Luft erleichtern; letztere werde besser durch eine glühende, mit Holzkohlen gefüllte Röhre geleitet und dadurch in ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff verwandelt. Während der Destillation solle man durch ein Rohr, welches durch den Deckel der Blase bis halb in das Pech hinunter geht, ebensoviel geschmolzenes Pech nachlaufen lassen, als Oel überdestillirt, im Ganzen also halbmal so viel, als die Blase zu Anfang enthielt. Der Dampf oder das Gas solle entweder unmittelbar über der Oberfläche des siedenden Pechs oder in dasselbe einströmen. Zuletzt solle man, wenn der Blasenrückstand zu dickflüssig geworden ist, denselben nach Verschluß des Kühlrohres durch den Dampf- oder Luftstrom unter stärkerem Drucke austreiben. — Es ist uns nicht bekannt, ob der Kopp'sche Vorschlag irgendwo ausgeführt worden ist. Der Theil desselben, welcher von der Beförderung der Destillation durch einen Dampf- oder Gasstrom handelt, ist auch von anderen Seiten gemacht und ausgeführt worden (s. unten). Es hinterbleibt also wesentlich noch der Vorschlag, die Destillation bis zu hartem Pech nicht in demselben Gefäße von Anfang bis Ende durchzuführen, sondern den letzten Theil derselben, vom weichen Pech an, in einem besonderen, besser dafür geeigneten Gefäße vorzunehmen. Das wäre nicht leicht, und würde nur lohnend sein, wenn eine Mehrausbeute an Anthracen dabei einträte, wofür aber keine Beweise vorliegen. Zu unterscheiden von dieser Destillation des weichen Pechs, wobei schließlich hartes Pech zurückbleibt, ist diejenige von hartem Pech selbst bis zu Koks, welche im nächsten Capitel erwähnt werden soll.

Beförderung der Destillation im letzten Stadium durch Wasserdampf, Vacuum ꝛc.

Abgesehen von dem, was beim zu frühen Ablassen des harten Pechs vor sich gehen könnte, leidet naturgemäß der Boden der Theerblase im letzten Stadium der Destillation, wo die Hitze schon sehr hoch gestiegen ist, ganz bedeutend, vor Allem, wenn er nicht durch ein Gewölbe vom Feuer abgeschlossen ist. Zugleich wird es den sich jetzt entwickelnden Dämpfen der schwerst flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche selbst sehr schwer sind, nicht mehr so leicht, aus der

[1]) Bolley-Kopp's chem. Techn. der Spinnfasern, S. 381. — [2]) Diese Angabe klingt unwahrscheinlich hoch; man muß sich eben vergegenwärtigen, daß damals noch gar keine genaueren Anthracen-Bestimmungsmethoden existirten.

Blase, in welcher ja das Niveau der Masse schon sehr abgenommen hat und deren oberen Theil man ja gar nicht heizen darf, hinaus und in das Kühlrohr zu kommen. Ein Theil dieser Dämpfe condensirt sich daher wieder in der Blase selbst, und die Destillation geht sehr träge vor sich. Je länger sie dauert, desto mehr Gelegenheit haben die Kohlenwasserstoffe, sich in Kohlenstoff und permanente Gase zu spalten (S. 31). Es ist daher angezeigt, in diesem Stadium die Destillation durch ein schnelles Fortführen der Dämpfe zu befördern, was man thun kann entweder mit Hülfe von (überhitztem) Wasserdampf u. dgl., oder eines Vacuums, oder beidem.

Wasserdampf scheint schon seit langer Zeit zur Beförderung der Destillation angewendet worden zu sein, nicht nur im ersten Stadium derselben, wovon wir schon oben S. 302 ff. gehandelt haben, sondern wiederum im letzten Stadium [1]), wo man ihn natürlich nur im überhitzten Zustande gebrauchen kann. In diesem Stadium hat er einen mehrfachen Zweck. Erstens hilft er bei der Fortführung der Dämpfe mit, wie schon erwähnt; hierdurch wird die Zeitdauer der Destillation erheblich verkürzt und zugleich etwas Mehrausbeute an Oel erzielt. Zweitens wird bei seiner Anwendung ein Verstopfen der Kühlröhren weniger leicht eintreten können. Drittens (und dies ist einer der wichtigsten Gesichtspunkte) wird das Ansetzen von harten Krusten an dem Boden der Theerblase dadurch erschwert, indem die Temperatur gerade des Bodens verhältnißmäßig niedrig gehalten und alles fortwährend umgerührt wird, so daß ein Verkoken und Anbrennen des Pechs an diesem nicht eintreten kann. In der That behaupten Trewby und Fenner, daß bei ihrem oben (S. 324) erwähnten und in dem Fig. 88 und 90 (S. 317 u. 319) abgebildeten Systeme ein Ansetzen von Koks in der Blase gar nicht mehr vorkomme, und ein Reinigen der Blase durch Aushauen ganz überflüssig werde, wofür die langjährige Erfahrung der großen Fabrik in Beckton bei Woolwich spricht. Anderweitig hat man so günstige Erfahrungen nicht gemacht, und findet, daß sich doch allmälig Koks in den Blasen ansammelt, vielleicht aber nur, weil man sonst die Einführung des Dampfes nur durch ein einfaches Röhrenkreuz u. dergl. mit Ausströmungslöchern bewirkt, während bei Trewby und Fenner's System in Folge der zahlreichen und zweckmäßig angeordneten Ausströmungsöffnungen jeder Theil des Bodens der Blase vom Dampfe bestrichen wird. Wir haben daher gerade ihr (in der großen Fabrik zu Beckton allgemein eingeführtes) System unserer Zeichnung der Theerblase zu Grunde gelegt, ohne damit eine Verantwortung dafür übernehmen zu wollen, ob dieses System nicht etwas zu com-

---

[1]) Vergl. z. B. das englische Patent von Cormack, Nr. 1368, 2. Juni 1864. Nach Watson Smith hat John Barrow in Manchester seit etwa 1865 Dampf angewendet. Nach Auskunft von S. B. Boulton wäre die Anwendung von Wasserdampf 1865 in einem von Gesner veröffentlichten englischen Werke beschrieben, und von Boulton und Audouin 1865 und 1866 praktisch probirt worden. Audouin erwähnt Dampf auch in seinem Patent von 1872, aber nur als Mittel zum Umrühren. Jedenfalls ist die Anwendung von Dampf erst seit 1881 oder 1882 allgemein geworden, und sind seitdem die Klagen über schnelles Durchbrennen der Blasen und Explosionen ganz verstummt.

plicirt und dem Verstopfen der einzelnen Ausströmungsröhrchen zu sehr ausgesetzt ist. Natürlich wird irgend eine ähnliche Einrichtung ziemlich dasselbe leisten. Die in Audouin's Patent von 1872 beschriebene, aber nicht gezeichnete Einrichtung bestand in der Aussendung von Strahlen von Kohlensäure, Rauchgasen, Dampf und dergleichen in allen Richtungen, vorzugsweise nach unten und in der Nähe des Bodens und der Seiten der Blase.

Der in Theerblasen angewendete Wasserdampf wird meist bei einem Drucke von drei bis fünf Atmosphären eingeblasen.

Es fragt sich nun, in welcher Weise der Dampf überhitzt wird. In einer deutschen Fabrik besteht dafür ein System von schmiedeeisernen Röhren, 18 mm weit, von ca. 10 m Gesammtlänge, aber schlangenförmig hin- und hergebogen, so daß es nur eine Grundfläche von etwa 1 × 1 m einnimmt, in einem backofenförmigen Raume über dem Feuergewölbe angebracht. Der Kesseldampf wird, ehe er in diesen Ueberhitzer eintritt, erst in einem Ueberspritztopf von mitgerissenem Wasser befreit, und kommt dann in dem Ueberhitzer selbst auf 275° C. Wo das Dampfrohr wieder heraustritt, ist es mit einem dicken Ueberzuge gegen Abkühlung versehen und verläuft nun oberhalb des (dampfkesselartigen) Theerkessels, in welchem es, über dessen Länge hin vertheilt, vier Abzweigungen absendet. Jede derselben ist außer mit ihrem eigenen Regulirungshahne auch mit einem eigenen Lufthahne versehen, durch welchen man zuerst den Dampf einen Augenblick ausströmen läßt, um etwa doch verdichtetes Wasser auszublasen, ehe man den nach dem Kesselinneren führenden Hahn öffnet. Diese Einrichtung besteht dort schon seit 1873 und hat sich gut bewährt. Der Dampf wird eingelassen, wenn man auf Anthracenöl arbeitet, also wenn die Temperatur der Blase auf 276° gestiegen ist. Von jetzt ab bis zum Schlusse der Destillation wird gar nicht mehr gefeuert, weil die in dem unter dem ganzen Theerkessel hin verlaufenden Gewölbe angesammelte Hitze, zusammen mit dem überhitzten Dampf zur Destillation völlig ausreicht. Nach Abtreibung des Anthracenöls wird Kreosotöl in die Blase eingepumpt, um weiches Pech oder präparirten Theer ꝛc. zu machen (vergl. Cap. 6) und dadurch die Temperatur so weit erniedrigt, daß man die Blase sofort ablassen und von Neuem füllen kann.

Ein ähnliches System, mit vollständig getrocknetem und dann überhitztem Dampfe, ist in einer anderen deutschen Fabrik auf die Blasen von der gewöhnlichen cylindrischen Gestalt mit einwärts gewölbtem Boden angewendet und zur Zufriedenheit arbeitend.

Manche englische Fabrikanten wenden gar nicht überhitzten Dampf an, da sie finden, daß der in ihrem Röhrensystem in so vielen dünnen Strahlen durch den Theer geführte Dampf sich schon im Theer selbst auf die Temperatur desselben überhitzt, worin sie gerade einen der Vortheile ihres Apparates sehen. Aber auch in einer deutschen Fabrik, wo man den Dampf einfach durch ein Röhrenkreuz am Boden der Blase einleitete, hat man die früher dort fungirenden Ueberhitzer weggeworfen und sich mit dem Trocknen des Dampfes begnügt, weil derselbe sich ohnehin im Theer selbst genügend überhitze. Nur muß man beim ersten Anlassen vorsichtig sein, damit nicht durch Mitreißen von Wasser eine

Explosion eintritt, wie das wirklich in Theerfabriken schon mehr als einmal geschehen ist, wenn flüssiges Wasser mit dem auf 300° und darüber erhitzten Blaseninhalt in Berührung kam. Aus diesem Grunde dürfte doch wohl ein schwaches vorgängiges Ueberhitzen, wenigstens zur Sicherung einer vollständigen Trocknung, jedenfalls zu empfehlen sein, um so mehr, als man dasselbe jederzeit ohne Kosten wird bewerkstelligen können. Man wird außerdem auf möglichst trockenen Dampf in den Dampfleitungsröhren nur dann rechnen können, wenn die Entnahmestelle zur Blase in möglichster Nähe des Dampfkessels liegt.

Cabot[1]) will die Destillation des Anthracens durch Einblasen von Leuchtpetroleum in die Masse begünstigen, ein Verfahren, dessen Werth man sehr bezweifeln muß.

Mechanisches Rühren in Theerblasen.

Zuweilen wird der Inhalt von Theerblasen mechanisch umgerührt, um eine Ueberhitzung des Bodens am Ende der Operation zu vermeiden. Solche Apparate sind in mehreren Patenten erwähnt, wie in denen von Lennard, von Berninghaus, von Fenner (S. 316 u. 324); auch in dem von Audouin (Nr. 1456, 1872), hier zugleich mit dem Umrühren durch einen Strom von Leuchtgas, Kohlensäure, Luft, Rauchgasen oder Dampf. Auf diesem Wege sollen 10 bis 15 Proc. Anthracen mehr als gewöhnlich gewonnen werden.

Man findet mechanische Rührer namentlich dann vortheilhaft, wenn man einen an freiem Kohlenstoff sehr reichen Theer, der häufig vorkommt, zu destilliren hat. Dieser Kohlenstoff verursacht die Bildung von harten Krusten am Boden der Blasen. Man kann dies vermeiden entweder durch Einblasen von überhitztem Dampf, wie oben beschrieben, oder durch mechanisches Umrühren vermittelst einer sich drehenden Welle, welche Ketten auf dem Boden nachschleppt. Bei einem Versuche mit einem solchen Rührwerk fand man nach 15 Operationen den Boden der Blase noch fast ganz rein, und hatte dabei erhebliche Ersparniß an Heizkohle gehabt. Die Nietenköpfe sowohl als auch die Kettenglieder schleifen sich allerdings ab, und es stellte sich nach sechs Monaten als nothwendig heraus, die Kette zu erneuern und den Boden wieder frisch zu nieten; aber letzteres könnte man durch Versenken der Nietköpfe vermeiden. Der Boden zeigte keine Deformation. Nur auf diesem Wege war es möglich gewesen, solche Theere bis zu hartem Pech zu destilliren, welches dann wieder durch Zusatz von Schweröl weich gemacht wurde[2]).

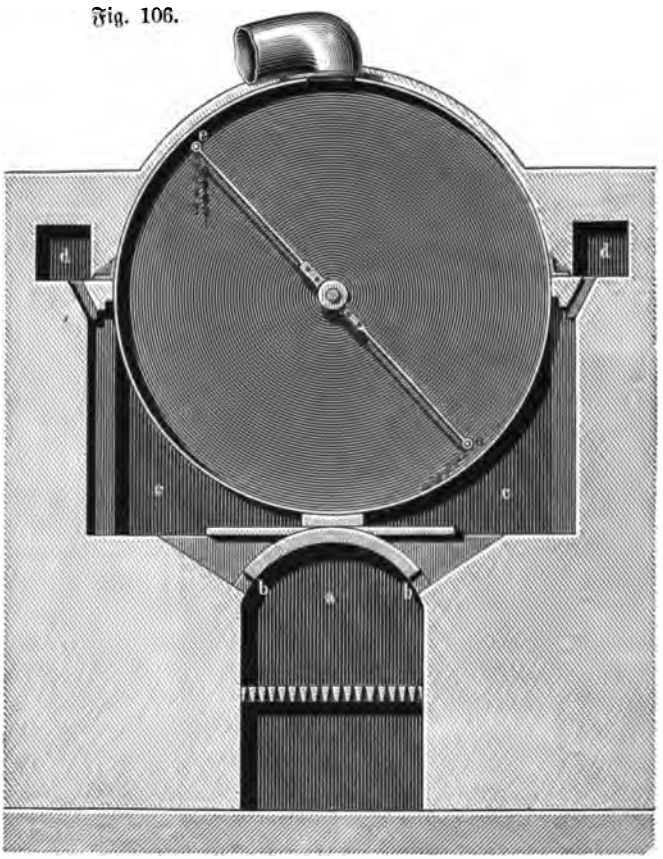
Bei gewöhnlichen Theeren scheinen Rührwerke in den Blasen keinen Vortheil zu bieten, wie man z. B. in Beckton bei den Fenner'schen Rührern gefunden hat, im Vergleich mit dem bloßen Einblasen von Dampf während des späteren Destillationsstadiums.

---

[1]) Amer. Patent Nr. 184 142. — [2]) Wagner-Fischer's Jahresber. 1885, S. 464.

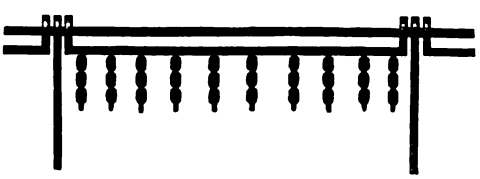
In einigen schottischen Fabriken wird mechanisches Rühren nicht während der Destillation selbst, sondern am Ende derselben ausgeführt, nämlich wenn

Fig. 106.



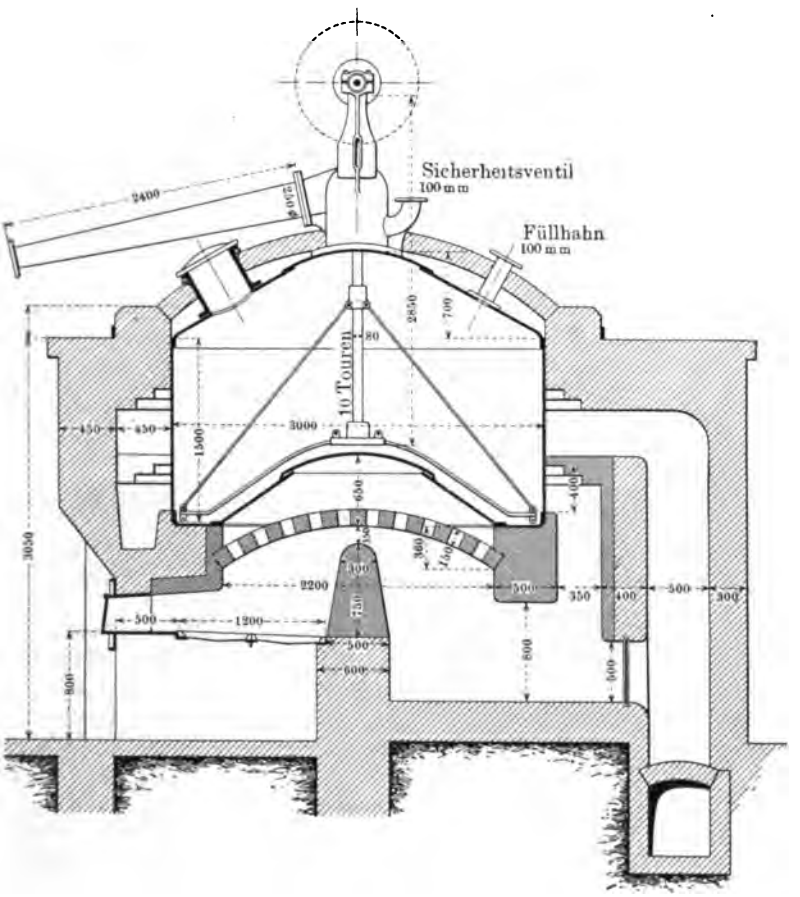
man das Schweröl zum Weichmachen des Pechs einpumpt. Dies geschieht in der Fabrik zu Dalmarnock bei Glasgow (George Millar & Co.), deren Blasen in Fig. 106 und 107 gezeigt sind. Es sind dies wagerechte Cylinder von 6,3 m Länge und 2,55 m Durchmesser, von denen mehrere in einer Batterie stehen. Die Flamme des Feuers in *a* wird durch ein Schutzgewölbe auf der ganzen Länge der Blase von dieser abgehalten, und geht durch 20 Oeffnungen *bb* auf beiden Seiten in die Canäle *cc*, und dann durch ähnliche Füchse in den Canal *dd*. Der Boden der Blase berührt das Schutzgewölbe, ruht aber

Fig. 107.



nicht darauf, indem die Blase an starken Winkeleisen an der Seitenmauerung aufgehängt ist. Um den Boden inwendig rein zu erhalten, läßt man die horizontalen Stangen *ee*, welche bis 75 mm vom Boden der Blase reichen, sich herumdrehen; an diesen hängen in kurzen Zwischenräumen kurze Kettenstücke, welche auf dem Boden nachschleifen und Absätze verhüten. Die Ketten sind an den Stangen so angeordnet, daß die an einer Stange sitzenden den Boden

Fig. 108.



an den von den anderen Ketten frei gelassenen Stellen berühren. Dieser Apparat hat schon viele Jahre ohne Reparaturen functionirt.

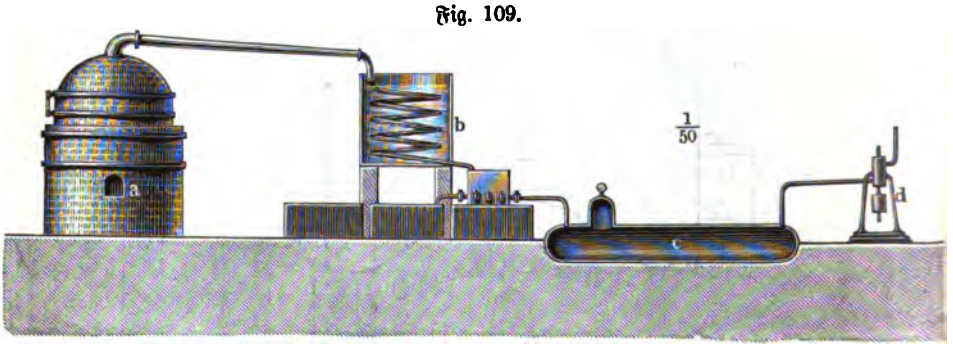
Auch bei stehenden Blasen hat man den Betrieb mit Rührwerken eingerichtet. Wir geben in vorstehender Fig. 108 Constructionszeichnung einer derartigen Blase, aus welcher die Anbringung des Rührwerkes, sowie die Einmauerung ersichtlich ist. Die Blase ist für eine Theerfüllung von 7 cbm = 7500 kg Theer berechnet und wird im Vacuum abgetrieben. Die Blech-

stärke beträgt für den Cylindermantel 10 mm und für Boden und Haube 13 bis 14 mm. Ueber den Erfolg der Arbeit in diesem Apparate ist uns Genaueres nicht bekannt geworden. Im Allgemeinen scheinen indessen die Vortheile des mechanischen Rührens in Theerblasen ziemlich fragwürdiger Natur zu sein, da die Anwendung derselben, in Deutschland wenigstens, nur in sehr vereinzelten Fällen angetroffen wird. Viel besseren Erfolg hat jedenfalls das Einblasen von trockenem Dampf, welches nicht allein ein Ansetzen von Kesselbrand am Boden der Blase verhindert, sondern diesen auch, wie erwähnt, durch raschere Abführung der entwickelten Theerdämpfe vor zu starker Inanspruchnahme schützt.

Anwendung des Vacuums.

Ausgezeichneten Erfolg hat für das letzte Stadium die Anwendung eines Vacuums, welches in einer deutschen Fabrik folgendermaßen fungirt. Die Destillation wird bei gewöhnlichem Luftdrucke angefangen und fortgesetzt,

Fig. 109.

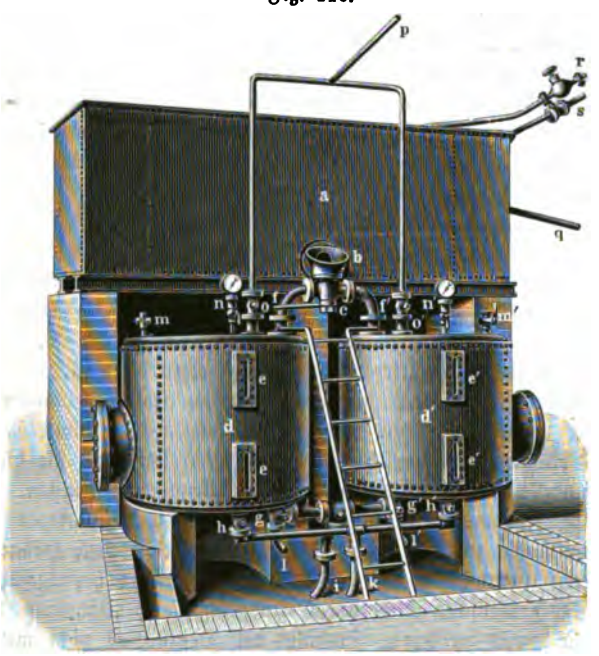


bis man zum Kreosotöl kommt. Dann aber wird eine Dampfpumpe in Thätigkeit gesetzt, welche nun Gas und Oele zugleich von der Kühlschlange weg in große, in der Erde vergrabene Kessel saugt, wo das Oel mit dem Naphtalin, Anthracen ꝛc. sich absetzt, während das Gas von der Pumpe, die dahinter wirkt, ausgestoßen wird. Es wird zu gleicher Zeit auch Dampf in die Blase gelassen, wie oben beschrieben, aber nur, um den Boden derselben frei zu halten, denn ein Verstopfen kommt selbst ohne den Dampf nie vor; die Pumpe saugt eben die butterartige Masse ganz leicht in den Kessel hinüber. Die Luftverdünnung in diesem geht bis auf 15 mm Quecksilberdruck herab. In dem Laufe durch diesen Kessel kühlen sich die Producte schon ab, so daß das Gas am anderen Ende fast ganz kalt in die Pumpe geht. Nach Beendigung der Destillation dienen dieselben Kessel als Montejus, um die Oele in die Naphtalin- und Anthracenkrystallisationsgefäße zu drücken. Die günstigste Wirkung der Anwendung des Vacuums ist eine große Regelmäßigkeit des Betriebes und die völlige Vermeidung jeder Gefahr einer Verstopfung in den Kühlapparaten. Ein Injector statt der Dampfpumpe zur Hervorbringung des Vacuums war versucht worden, hatte sich aber nicht bewährt. Die ganze Einrichtung ist in

Fig. 109 schematisch gezeichnet; es bedeutet hier *a* die Theerblase, *b* das Kühlrohr, *c* den Anthracenölkessel mit Dom, Vacuummeter, Dampfrohr ꝛc., *d* die Luftpumpe.

Wesentliche Verbesserungen in dem Verfahren der Vacuumdestillation verdanken wir Krey, dem derzeitigen Director der Riebeck'schen Montanwerke in Webau bei Weißenfels, welcher namentlich durch Einführung der sogenannten Birne die Apparatur dermaßen vervollkommnet hat, daß eine fractionirte Abnahme der Destillate ohne Unterbrechung des Vacuums ermöglicht ist. Wir geben in Nachstehendem an der Hand der Abbildung (Fig. 110) eine Beschreibung der Einrichtung, wie sie heute fast durchweg angewandt wird. Am Ausgange des Kühlers *a* ist die gußeiserne Birne *b* angeflanscht, die hier ohne

Fig. 110.



Deckel gezeichnet ist. Der letztere ist in den gefalzten Rand der Birne genau eingeschliffen und besitzt oben und an den beiden Seiten Schaugläser aus Hartglas, um den Gang der Destillation beobachten zu können. Mit der Birne *b* durch Schrauben verbunden ist der Dreiweghahn *c*, welcher durch die zweizölligen Krümmer *f* und *f'* mit den Recipienten *d* und *d'* communicirt. Diese letzteren besitzen je zwei Schaugläser *e* und *e'*, durch Gegenflansch an die abgeschliffene Fläche angedrückt, an der inneren Seite mit Asbestpappe abgedichtet und an der äußeren Seite mit Gummi unterlegt, um sie gegen den Druck des Flansches zu schützen. Die Recipienten sind ferner noch mit je einem Vacuummeter *n n'*, Lufthähnen *m m'* und Ablaßhähnen *h h'* und *g g'* versehen und besitzen

seitlich ein Einsteigloch für die Reinigung und Revision. Mit der Luftpumpe stehen sie durch die an die Hähne *o* und *o'* anschließende, gabelförmige Rohrleitung *p* in directer Verbindung. Am Kühler bemerkt man ferner die Dampfleitung *r*, die Wasserleitung *s* und das Kühlwasserabflußrohr *q*.

Der Betrieb mit der beschriebenen Apparatur gestaltet sich nun folgendermaßen. Während der Vorlauf- und Leichtölperiode wird auf die Birne *b* statt des Deckels mit Schaugläsern eine einfache Glasglocke aufgesetzt, um Verlust an Rohbenzol möglichst zu vermeiden. Sobald die Blase in die Kreosotölperiode tritt, wird die Luftpumpe in Thätigkeit gesetzt, die Vorlage durch Umstellen des Dreiweghahns gewechselt und die gußeiserne Haube auf die Birne lutirt. Man läßt das Vacuum nun durch denjenigen Recipienten wirken, in welchen das Destillat einfließt, während man den Hahn nach dem zweiten Recipienten abschließt. Inzwischen entleert man den gefüllten Recipienten nach dem Oeffnen eines der Hähne *m* und *m'* und *g* oder *g'* durch die Rohrleitung *i* nach dem Vorlaufreservoir, welches in einem Keller untergebracht ist. Das Ammoniakwasser hat man schon vorher durch die Rohrstutzen *l* oder *l'* abgezogen. Ist der im Gebrauch befindliche Recipient gefüllt oder will man nach dem an den Schaugläsern ersichtlichen Stande der Flüssigkeit eine neue Fraction auffangen, so evacuirt man schon vorher gleichzeitig den leeren Recipienten und stellt nach genügendem Vacuum mit raschem Griff den Dreweghahn *c* um. Das im gefüllten Recipienten befindliche Oel läuft nach Verschließen des Luftsauge- und Oeffnen des Lufteintrittshahns durch die Hähne *h* oder *h'* und die Rohrleitung *i* nach einem im Boden befindlichen Montejus, um von hier aus nach dem Sammelreservoir gedrückt zu werden. In gleicher Weise wird die Arbeit fortgesetzt, bis die Blase abgetrieben ist.

Um während der Destillation das Ziehen von Proben zu umgehen, destillirt man in der Regel eine Blase ohne Anwendung des Vacuums ab, bestimmt dabei die Volumina der einzelnen Fractionen und richtet sich für die Folge bei der Vacuumdestillation nach den gefundenen Mengenverhältnissen. Dies hat sich als zuverlässiger erwiesen, als die Einschaltung einer besonderen Vorrichtung zur Probeentnahme zwischen Kühler und Birne, welche viele Hähne erfordert, wodurch leicht Undichtheiten und Störungen im Vacuum herbeigeführt werden. Hat man das gewünschte Quantum Oel abgezogen, so zieht man das Feuer, welches man bereits im letzten Stadium der Destillation nicht mehr geschürt hat, schaltet die Luftpumpe aus und läßt durch die Recipienten langsam Luft in die Blase eintreten.

Die günstige Wirkung des Vacuums bei der Destillation des Steinkohlentheers beschränkt sich nicht allein auf die Ersparniß an Zeit und Brennmaterial, sowie die Schonung der Blasen; auch die Qualität der Destillate wird davon sehr vortheilhaft beeinflußt, indem eine viel vollkommenere Fractionirung erzielt, und dadurch die Ausbeute, namentlich an Anthracen, nicht unwesentlich erhöht wird. Kissel[1]) glaubt zwar, daß die Vacuumdestillation bei der Verarbeitung des Steinkohlentheers sich nicht als zweckmäßig erwiesen habe, besonders auch,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 61.

da ein Kettenrührwerk erforderlich sei, und zieht daher die Destillation unter Mitwirkung überhitzten Dampfes in den letzten Stadien vor. Dagegen arbeiten bekanntermaßen gerade die größten Theerdestillationen im Vacuum ohne gleichzeitige Anwendung eines mechanischen Rührwerkes. Nichts steht aber der gleichzeitigen Verwendung von Dampf und Vacuum im Wege, ein Verfahren, das gerade von den größten Theerdestillationen[1]) mit Vortheil geübt wird.

Die erste Einführung des Vacuums bei der Theerdestillation scheint Herrn S. B. Boulton zuzukommen. Folgende Beschreibung seines Apparates entnehmen wir einem amtlichen Berichte von Dr. Ballard an den Local Government Board (für 1878 und 1879, S. 142 ff.). „Die vollkommenste Einrichtung zur Verhütung jeder Belästigung durch Gase und Dämpfe fand ich in der Fabrik von Burt, Boulton & Haywood zu Silvertown, Victoria Docks. Aus jedem Kühlapparat gehen die condensirten und nicht condensirten Stoffe in eine Vorlage mit einer Oeffnung in der Oberseite, welche während der Arbeit mittelst eines genau aufgeschliffenen Deckels fest verschlossen wird. Aus der Vorlage zieht man die condensirte Flüssigkeit von unten in die Vorrathsgefäße ab, während die nicht condensirten Gase und Dämpfe oben durch einen, von einer besonderen kleinen Dampfmaschine getriebenen, Exhaustor abgesogen werden. Die Gase und Dämpfe von allen Vorlagen zusammen gehen durch ein Hauptrohr in zwei Waschgefäße, von denen das erste nach dem Princip einer Woulff'schen Flasche eingerichtet ist. In diesen beiden findet eine weitere Condensation bis zu gewissem Grade statt. Die Gase und Dämpfe passiren nun den Exhaustor und gehen dann in einen dritten Wascher von der Form eines Dampfkessels, wo sie wiederum mehrere Fuß durch und über Wasser zu dem Ausführungsrohre streichen, das sie durch ein Feuer leitet, in dem der Rest verbrannt wird. Diese Absaugungsvorrichtung hat den weiteren Nutzen, daß dadurch der Abzug der Destillationsproducte aus der Blase befördert wird, und daß aus dieser die übelriechenden Gase entfernt werden, welche sonst während des Füllens mit frischem Theer in die Luft entweichen würden. Ein anderer Vortheil ist der, daß die schwefelammoniumhaltigen Wasserdämpfe, welche die Naphta begleiten und früher verloren gingen, jetzt condensirt und zur Gewinnung von Ammoniaksalz benutzt werden. Auch findet eine Vermehrung des Benzols statt in Folge der größeren Sorgfalt, mit der die leichten Dämpfe behandelt werden. Endlich wird durch die Anwendung der Luftpumpe und der geschlossenen Vorlagen die Dauer der Destillation sehr erheblich abgekürzt."

Ein ziemlich complicirter Apparat zur Destillation von (alkoholischen) Flüssigkeiten in einem Vacuum ist von H. Gallard construirt worden (D. R.-P. Nr. 17972).

Ablassen des Pechs.

Wenn man nach der alten Weise arbeitet, so muß man bis zu Ende und zwar recht scharf feuern; sobald man die Operation beendet glaubt, öffnet man

[1]) Vergl. Widnmann, Journ. f. Gasbel. 1891, S. 434.

die Feuerthür, zieht die glühenden Kohlen aus, und bald darauf hört auch die Destillation auf. Man kann das Pech dann aber nicht sofort ablaufen lassen, theils weil die Gefahr seiner Entzündung dann noch zu groß wäre, theils weil zu viel Hitze in der Blase und dem sie umgebenden Mauerwerk aufgespeichert ist und die Blase durch Ausleeren des Pechs bei dieser Temperatur sehr stark leiden würde. Man muß also jedenfalls einige Zeit warten, ehe man das Pech mit den später zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln auslaufen läßt; je nach der Größe der Blasen ꝛc. zwei, sechs, selbst bis zwölf Stunden. Nach dem Ablaufen des Pechs muß man dann auch wieder mehrere Stunden warten, ehe man den kalten Theer in die heiße Blase einpumpt, damit letztere nicht durch die plötzliche Abkühlung und Zusammenziehung Risse, namentlich an den Nietstellen, bekommt. Es scheint auf den ersten Blick am passendsten, von vornherein mit dem Ablassen des Pechs länger zu warten, wobei auch die Entzündungsgefahr des letzteren geringer wäre; aber es ist viel wichtiger, daß das Pech beim Ablassen noch vollkommen dünnflüssig sei, um möglichst vollständig aus der Blase auszufließen. Der Ablaßhahn muß auch dem entsprechend angebracht sein. Alles Pech, das auf dem Boden der Blase zurückbleibt, wird durch die im Mauerwerk zurückgebliebene Hitze noch härter gemacht, bis zu eigentlichem Koks, welcher den Boden der Blase als schlecht wärmeleitende Schicht bedeckt, sich nicht mehr im frischen Theer auflöst und ein baldiges Verbrennen des Bodens herbeiführen würde, wenn man ihn nicht von Zeit zu Zeit mechanisch heraushiebe, wie den Kesselstein aus Dampfkesseln. Dies ist bei den gewöhnlichen englischen Blasen oft schon nach der dritten oder vierten Destillation erforderlich, bei richtiger Anbringung des Hahnes, Schutzgewölbe über dem Feuerroste und zwölfstündigem Warten jedoch nur alle Monat einmal.

Die Behandlung der Blasen in Betreff des Ablassens des Pechs wird durch die Anwendung von Wasserdampf im späteren Stadium der Destillation sehr erleichtert, und dies ist einer der wichtigsten Gründe für Einführung dieses Verfahrens. Aber die Sache gestaltet sich noch einfacher, wenn man das Pech in der Blase weich macht, ehe man es abläßt. In diesem Falle führt man zunächst die Destillation so weit, daß der Rückstand, wenn man ihn auslaufen und erstarren ließe, hartes Pech geben würde. Statt dies zu thun, pumpt man aber Schweröl oder das von Anthracen ablaufende Oel (s. Cap. 7) in die das flüssige Pech enthaltende Blase ein, und erzeugt auf diesem Wege Mischungen von jedem beliebigen Grade der Weichheit, selbst solche, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und als „präparirter“ oder „raffinirter Theer“ bezeichnet werden. Die Mischung des flüssigen Pechs und der eingepumpten Oele findet ohne Anwendung besonderer Mittel statt, wird aber natürlich durch mechanisches Umrühren befördert, wozu ja die in Fig. 106 und 107 (S. 356) gezeigten schottischen Blasen besonders bestimmt sind.

Wo man das Pech in den Blasen selbst weich macht, tritt kein Verstopfen des Ablaßhahns und keine Entzündung des Pechs an der Luft beim Auslaufen ein, und Krusten von Koks würden sich wohl selbst dann nicht in bedeutendem Maße am Boden festsetzen, wenn man nicht, wie das jetzt allgemein geschieht, Dampf anwendete.

Man kann auch einen Ablaßhahn ganz ersparen, indem man das Pech nach Beendigung der Destillation und nachdem man, wie dies auch sonst immer geschieht, gewartet hat, bis das Mauerwerk sich etwas abgekühlt hat, vermittelst Dampfdruck durch ein Steigrohr oben aus der Blase herausdrückt.

Nach Brönner (Privatmitth.) soll dieses Verfahren sich sehr gut bewährt haben, doch darf man das Abdrückrohr nicht unter 8 cm weit machen, muß es senkrecht bis zum höchsten Punkte aufsteigen und dann in einem sanften Bogen abfallen lassen, muß es vor dem Abdrücken durch Dampf erwärmen und diesen ganz trocken anwenden. Man kann dann das Pech nach einer beliebig entlegenen Stelle hindrücken, und kann auch, wenn man sonst will, Blasen mit nach auswärts gebogenem Boden anwenden. Bei dieser Art des Abdrückens wird eine Gefahr der Entzündung des Pechs in der Pechkammer kaum existiren, doch sind damit nach unseren Erfahrungen so viel Unannehmlichkeiten durch Verstopfen der Rohre (namentlich im Winter) verknüpft, daß vor der Anwendung dieses Verfahrens nur gewarnt werden kann. Brönner hat jedenfalls seiner Zeit nur auf ganz weiches Pech destillirt, das er auf Ruß weiter verarbeitete; bei der heute üblichen Verarbeitung des Steinkohlentheers ist das Pech zum Abdrücken nicht geeignet, ganz abgesehen davon, daß die Rohrleitung selbst bei starkem Gefälle nie ganz leer läuft und daher stets vor dem Gebrauche ausgebrannt werden muß.

In einigen schottischen Fabriken wird das weiche Pech aus der Blase von oben her ausgepumpt, ohne es mit der Luft in Berührung zu bringen, und mittelst eines eisernen Rohres in die Mischmühle geführt, wo es zur Asphaltfabrikation gebraucht werden soll. Wenn dieses Rohr hinreichenden Fall hat, braucht es kaum gereinigt zu werden.

Das Auslassen des Pechs ist also eine ganz einfache Arbeit, wenn man weiches Pech macht. Hierbei ist nämlich einerseits die Temperatur nicht so hoch, daß dasselbe an der Luft viele Dämpfe ausstieße und leicht Feuer fangen könnte; andererseits verstopft sich der Ablaßhahn der Theerblase nicht so leicht. Ganz anders ist es dagegen, wo man, wie häufig in England und Frankreich, das harte Pech selbst aus der Blase abläßt. Hier muß man nicht nur, wie schon S. 362 bemerkt, das flüssige Pech einige Zeit lang in der Blase selbst etwas abkühlen lassen, sondern muß es auch durch ein geschlossenes Rohr zunächst in einen von der Luft abgeschlossenen Behälter einlaufen lassen, bis es soweit abgekühlt ist, daß es keine Dämpfe mehr ausstößt und sich an der Luft nicht mehr entzündet; erst dann kann man es zum völligen Erstarren in die offenen Pechgruben ablassen. Hier sollte jedenfalls der Hahn der Theerblase mit einem Reinigungsflansch und mit einer Vorrichtung zum Erhitzen versehen sein, um das schließlich darin festsitzende Pech auszuschmelzen. Man thut dies am besten am Ende jeder Operation, ehe die Blase von Neuem gefüllt wird; es geschieht dann mit viel weniger Gefahr, als wenn man wartet, bis man das Pech ablassen will. In dieser Beziehung ist schon die in unserer Fig. 112 (S. 366) angedeutete Einrichtung empfehlenswerth. Der Hahn liegt in einer Nische der Blaseneinmauerung, zu deren beiden Seiten, nur durch ganz dünne Mauern davon getrennt, die Feuerzüge verlaufen. Sollte ihn dieses noch nicht warm

genug halten, so macht man in der Nische selbst ein kleines Feuer von Holz um den Hahn herum, oder man füllt sie mit Sand und erhitzt diesen durch ein kleines Feuer. Zuweilen umwindet man auch den Hahn mit einem Dampfrohre; doch ist dessen Hitze oft nicht ausreichend, um hartes Pech zu schmelzen, nur allenfalls hinreichend, um es zu erweichen. Unter allen Umständen muß der Ablaßhahn auf einer von benachbarten Feuerstellen freien Seite liegen, damit die beim Ablassen herausdringenden Dämpfe nicht Feuer fangen können.

Der Ablaßhahn führt durch ein kurzes Abfallrohr in eine eiserne oder gemauerte, mit Eisenblech bedeckte Rinne, durch welche das Pech in eine Kammer zur vorläufigen Abkühlung läuft. Es ist besser, eine Rinne als eine Röhre hierfür zu nehmen, es müßte denn die Pechkammer in unmittelbarer Nähe der Blase stehen, weil hier schon leicht ein Erstarren eintritt, was bei einer Rinne weniger schadet. Man überschüttet den Deckel derselben mit Erde, um die Luft besser abzuhalten und Abkühlung zu vermeiden, muß übrigens trotzdem öfters das darin sich festsetzende Pech loshauen. Wenn man die Luft hier nicht gut abhält, so kann sich das Pech beim Ablassen leicht entzünden, und die Entzündung pflanzt sich leicht nach der Pechkammer fort, wo dann eine Explosion fast sicher die Folge ist. Die Rinne muß genügenden Fall besitzen und soll keine scharfen Biegungen machen.

In der Pechkammer soll das Pech so lange (4, 5, selbst 12 Stunden) bleiben, bis es keine Dämpfe mehr entwickelt und ohne alle Gefahr an die freie Luft gelassen werden kann; dies ist nicht möglich, ohne daß es schon etwas zähe wird, weshalb stets etwas in der Kammer zurückbleibt und von Zeit zu Zeit mit der Pickhaue entfernt werden muß. Die Kammer wird entweder von Mauerwerk mit Ziegelboden und gewölbter Decke, oder in beliebiger Gestalt aus Eisenblech gemacht, z. B. aus einem alten Dampfkessel. Eine gemauerte Pechkammer für zwei Blasen à 22 t Inhalt hatte im Lichten 6,6 m Länge, 2,1 m Breite und 2,4 m Höhe bis zum Gewölbescheitel; aber sie sind oft viel größer. In den beiden Stirnseiten sind Einfahrlöcher von 0,9 m im Quadrat, verschlossen durch Eisenbleche und mit Lehm verstrichen. An einer Stirnseite mündet die Pechrinne ein, an der entgegengesetzten Seite befindet sich dicht über dem Boden ein durch Lehm oder durch eine Eisenstange verschlossenes Stichloch, von welchem offene Rinnen nach den verschiedenen Pechgruben führen.

Eiserne Pechkammern sind entweder kasten- oder kessel- (walzen-) förmig; sie sind theurer und leiden mehr durch das Aushauen, kühlen aber weit schneller. Auf letzteres kommt es freilich nicht so sehr an, da doch jedenfalls die Abkühlung erfolgt, ehe die Kammer für eine neue Charge gebraucht wird. In der That wirken eiserne Kühler manchmal zu stark und lassen das Pech zu schnell erstarren, so daß man sie zuweilen mit einer Feuerung versehen hat, was aber ein Verkoken des Pechs verursachen kann.

Wo man das Pech in der Pechkammer durch Zusatz von Schweröl weich macht, wird man natürlich kaum durch Erstarren desselben belästigt.

Je länger das Pech in der Pechkammer bleibt, desto weniger übelriechende Gase giebt es später aus. Wenn seine Temperatur beim Auslaufen 120° nicht übersteigt, wird man kaum eine solche Belästigung finden. Man hat

dann auch den Vortheil, daß die öligen Dämpfe, welche den üblen Geruch verbreiten, von dem Pech wieder absorbirt werden und es weicher, das heißt werthvoller, machen. Aber um so länger das Pech in der Pechkammer bleibt, desto dicker wird es; wenn man zu lange wartet, verstopft sich das Auslaßrohr, in welchem Falle es die Arbeiter meist mit einem glühenden Eisen aufthauen. Dieser Kunstgriff führt gelegentlich zu einem Brande und kann ganz weggelassen werden, wenn man das Auslaßrohr mit einem Dampfmantel umgiebt.

Fig. 111.

Die Pechkammer muß in der Decke ein Luftloch zum Entweichen der Gase haben, das man meist ganz offen läßt, besser aber in einem schief ansteigenden Rohre zum Kamine führt, so daß die sich condensirende Flüssigkeit zurücklaufen kann; oder aber man läßt es etwa 2,5 cm tief in ein mit Wasser oder besser mit Theer gefülltes Gefäß eintauchen.

Ein für dickflüssige Substanzen sich eignender Ablaßhahn ist durch Fig. 111 veranschaulicht.

E. Lennard (Engl. Pat. Nr. 4547, 1883) bringt in der (eisernen) Pechkammer eine Anzahl von schmiedeeisernen Röhren an, durch welche kalter Theer gepumpt wird, der sich vorwärmt, indem er das Pech abkühlt; oder er bringt andere Einrichtungen für diesen Zweck in der Pechkammer an.

Bisweilen wird keine Pechkammer angewendet, und das Pech so lange in der Blase abkühlen gelassen, daß man es gleich in die offenen Gruben laufen lassen kann. Bei hartem Pech ist dieses Verfahren jedenfalls nicht räthlich; man muß die Blasen viel länger feiern lassen, und muß sie nach jeder Operation befahren und durch Handarbeit reinigen.

Der letzte Theil des ganzen Apparates sind die Pechgruben, welche gerade vor der Pechkammer liegen und mit derselben durch einen stark fallenden und mit beweglichen Deckeln versehenen Canal aus Stein oder Eisen verbunden sind. Sie haben ein ganz horizontales Ziegelpflaster und 0,5 m hohe Seitenmauern, sonst ganz beliebige, dem Terrain anzupassende Gestalt und hinreichenden Flächenraum, damit das Pech sie nie mehr als 0,3 m hoch zu füllen braucht. Es müssen ihrer mindestens zwei vorhanden sein, um sich ihrer abwechselnd zu bedienen, so daß immer in einer derselben das Pech völlig erkalten und fest werden kann. Im heißen Sommer befördert man dies wohl durch Aufspritzen von Wasser. Es ist zweckmäßig, den Boden der Pechgruben vor dem Gebrauche mit Kalk zu tünchen, damit er recht eben wird und das Pech sich später leicht loslöst. Hartes Pech wird so spröde, daß es sich sehr leicht mit einer Spitzhaue in großen Schollen aufhauen und so entfernen läßt. Der dabei unvermeidlich entstehende Staub hat eine stark entzündende Wirkung auf die Augen, und es ist daher den Arbeitern anzurathen, dieselben während des Aufhauens mit Flor zu verbinden oder durch Schutzbrillen zu schützen; auch verrichtet man die Arbeit lieber bei Nacht als bei Sonnenlicht. Im Sommer ist sie natürlich noch viel unangenehmer als im Winter.

Watson Smith macht darauf aufmerksam, daß die Pechgruben so ein-

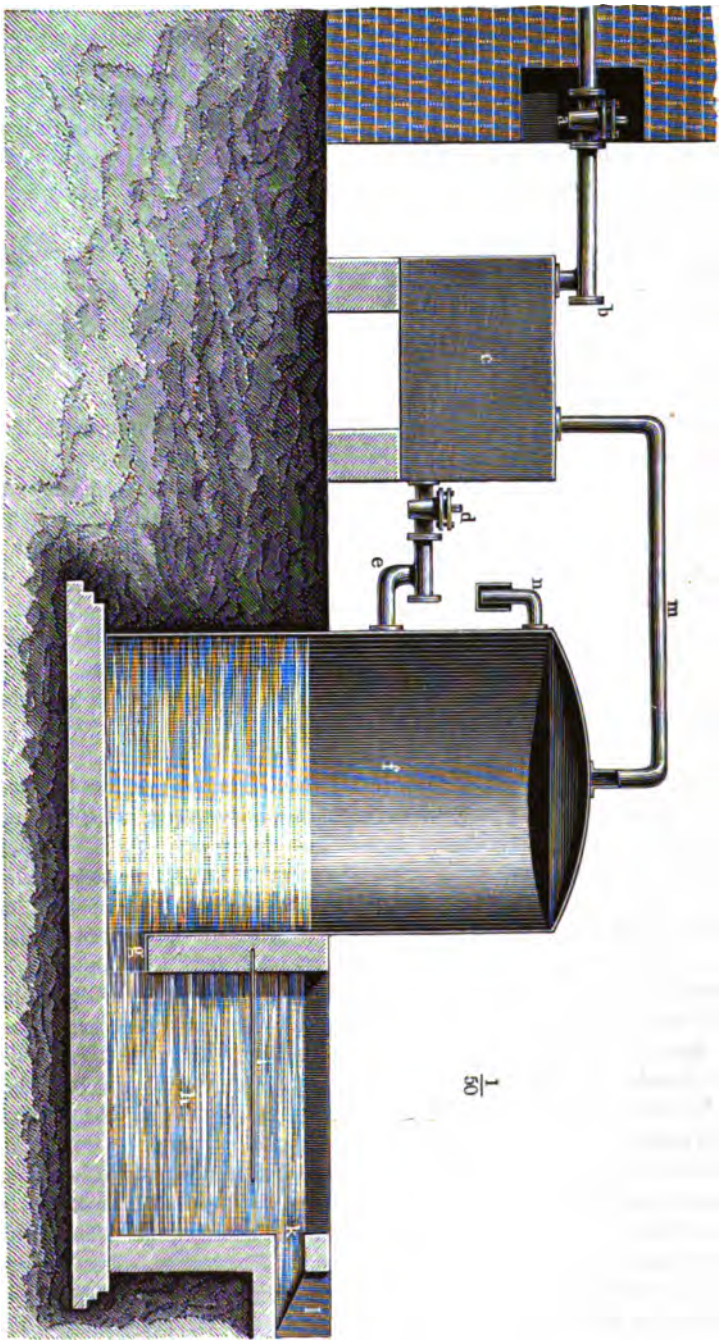


Fig. 112.

gerichtet werden müssen, daß keine Regenwasserlachen darin stehen bleiben, weil sonst das einlaufende Pech beim Erstarren porös und dadurch schwerer verkäuflich wird.

In einigen Fabriken sind die Pechgruben ganz mit Holzdeckeln versehen, oder in einen Schuppen aus galvanisirtem Eisen mit beweglichen Läden eingeschlossen, um Geruch zu vermeiden.

In ganz kleinen Fabriken sind manchmal gar keine Pechgruben vorhanden, sondern das Pech wird aus der Pechkammer in Fässer und dergl. geschöpft oder gepumpt. In diesem Falle kommen zuweilen Explosionen vor, wenn man das Pech aus der Blase einlaufen läßt, gerade nachdem die Pechkammer durch Aushauen von dem erstarrten Pech gereinigt worden ist [1]); augenscheinlich deshalb, weil durch letzteres die Pechkammer mit frischer Luft gefüllt worden ist, welche die von dem heißen flüssigen Pech aufsteigenden Dämpfe zur Entzündung bringt.

Andere schreiben solche Explosionen den feinen, in der Luft schwebenden Pech- und Kohlentheilchen zu; aber diese für sich würden wohl ohne die gleichzeitig vorhandenen Dämpfe kaum gefährlich sein. Wenn man die Kammer nach jeder Operation mit trockenem Dampf ausblasen würde, so kämen sicher keine Explosionen vor.

Statt der eben beschriebenen einfachen Kühlkammer für Pech ist in der Pariser Gasanstalt eine besondere von Regnault angegebene Einrichtung getroffen, welche auch in der Fabrik zu Beckton bei London fungirt und in Fig. 112 veranschaulicht ist.

Das Pech fließt aus der Blase durch den Hahn *a* und ein mit Reinigungsstutzen *b* versehenes Rohr in den Eisenkasten *c*, in welchem es fünf bis sechs Stunden bleibt und sich etwa auf 200° abkühlt; aus diesem durch den Hahn *d* und das Rohr *e* in ein halb in der Erde stehendes Eisenblechgefäß *f*, etwa 2 m breit, 10 m lang und 3 m hoch, welches das Pech einer ganzen Anzahl von Blasen aufnimmt. Seiner ganzen Länge entlang läuft eine gemauerte, 1,5 m tiefe Grube *h*, mit *f* durch Löcher *g* am Boden communicirend. Ein Eisenblech *i* verhindert, daß das von *f* herüberkommende, jetzt etwa 120° warme Pech sofort an die Oberfläche steigt; es kann vielmehr nur an dem Rande von *i* vorbeigehen. Das Pech in *f* und *h* bleibt von einer Operation zur anderen flüssig, da es durch den Erdboden vor zu schneller Abkühlung geschützt ist. Auf der Oberfläche von *i* bildet sich jedoch eine feste, noch immer elastische Kruste, was man nöthigenfalls durch Aufspritzen von Wasser befördert. Wenn nun neues, ganz heißes Pech von *a* abgelassen wird, so fließt dieses in *f* auf die Oberfläche des schon großentheils erkalteten, aber noch immer flüssigen Pechs von der letzten Operation und drängt dieses durch *g* nach *h*, dessen eigener, wiederum etwas kälterer Inhalt bei *i* vorbei aufsteigt und unter der festen Kruste bei *k* in die offenen Gruben *l* einfließt, um dort in 8 bis 10 Tagen ganz zu erstarren. Das ganz heiße Pech in *f* hat inzwischen Zeit, sich abzukühlen; die von ihm und in *c* aufsteigenden Dämpfe, welche durch das

[1]) Hirsch, Chem.-Ztg. 1884, S. 136.

Rohr *m* communiciren, werden an den durch die Luft gekühlten Eisenwandungen condensirt oder einfach von dem flüssigen Pech wieder absorbirt. Das in ein mit Theer gefülltes Gefäß tauchende Rohr *n* dient zum Entweichen der Luft beim Einlaufen des Pechs und zugleich als eine Art Sicherheitsventil. Außerdem aber trägt (in London) *f* noch auf seinem im Deckel angebrachten Mannloche einen lose aufliegenden, nur mit Scott's Cement verkitteten Deckel, welcher ebenfalls die Function eines Sicherheitsventils versieht. Durch diesen Apparat wird in der That jede Belästigung durch die vom Pech abgegebenen, sonst als dicke Wolke sich weithin am Boden verbreitenden Dämpfe, und selbstredend jede Feuersgefahr so vollkommen verhütet, daß man, während des Ablassens daneben stehend, dasselbe nur an der Oeffnung *k* durch das Ausfließen des zähen Pechs bemerken kann. Beim directen Ablassen des Pechs würden die schweren, gelben Dämpfe desselben, welche namentlich die Augenlider sehr reizen, weit und breit Belästigung hervorbringen, abgesehen von der Gefahr ihrer Entzündung. Nach dem amtlichen Bericht von Dr. Ballard (s. oben) bringen diese Dämpfe zuweilen Kopfweh, Schwindel, Uebelkeit und hin und wieder Athembeschwerden hervor, aber ernstliche oder dauernde Nachtheile für die Gesundheit ließen sich nirgends nachweisen.

Es braucht nicht besonders erwähnt zu werden, daß eine derartige Einrichtung nur dort möglich ist, wo man täglich mindestens einige Male Pech abzulassen in der Lage ist, also in Destillationen allergrößten Stils. Wo dies nicht der Fall ist, wird das Pech starr und unbeweglich geworden sein, bevor neue Mengen in den Apparat eingelassen werden können.

Wie bereits hervorgehoben, ist das Aushauen des Pechs aus den Pechgruben keine angenehme Arbeit; sehr erschwert wird dieselbe, zumal im Sommer, noch dann, wenn man auf Weichpech arbeitet; aber wo man große Mengen von Theer zu bewältigen hat, wird sich hier kaum Abhülfe schaffen lassen. Für kleinere Destillationen, welche jährlich nicht über 200 000 Ctr. Theer verarbeiten, empfiehlt es sich dagegen sehr, das Pech in Formen fließen zu lassen, welche nach dem Erstarren aus einander genommen werden können und auf diese Weise gleich das Pech in losen Blöcken liefern. Als solche verwendet man in der Regel alte Theerfässer, welche, in der Mitte getrennt, je zwei Kübel liefern, aus welchen das Pech beim Lockern der Reifen und Dauben nach dem Umstürzen in conischen Blöcken herausfällt; hier und da besitzt man auch eiserne, ähnliche Formen, welche vor den Kübeln den Vorzug größerer Haltbarkeit besitzen.

J. Bueb (freundliche Privatmittheilung) hat zu diesem Zwecke eine vorzüglich functionirende Vorrichtung construirt, welche sich mit Leichtigkeit durch einen einzigen Arbeiter bedienen läßt. Das theilweise erkaltete, aber immer noch ziemlich dünnflüssige Pech fließt aus der Pechkammer (alter Dampfkessel) zunächst in ein kleines Reservoir, das sich auf einer Drehscheibe befindet und mit einer langen, offenen Rinne in Verbindung steht, welche auf zwei kleinen eisernen Karren in halbkreisförmigen Schienen läuft. Die Rinne besitzt in gewissen Abständen, welche sich nach dem Durchmesser der Pechformen richten, durch Holzpflöcke verschließbare Oeffnungen von etwa zwei Zoll Durch-

messer. In radialer Anordnung unter dieser Rinne stehen die Pechformen, welche der Reihe nach durch Entfernen der Holzpflöcke gefüllt werden können.

Eine ähnliche Vorrichtung, die etwas weniger Platz beansprucht, hat H. Köhler mit gleichfalls bestem Erfolge eingeführt. Derselbe legt längs der Pechkammer (alter Dampfkessel) eine eiserne Rinne, welche am Boden in Entfernungen von je 80 cm mit je einem Holzpflock verschlossene zweizöllige Oeffnungen besitzt. Senkrecht gegen diese Rinne und auf drei Schienenreihen in Rollen laufend befindet sich eine zweite, gleichartige Rinne, unter welcher der Reihe nach die Pechkübel aufgestellt werden. Die Arbeit mit dieser Vorrichtung gestaltet sich so, daß man zunächst die Laufrinne unter die äußerste Oeffnung der feststehenden Rinne schiebt, und unter ihr die nöthigen Kübel aufstellt. Sind diese gefüllt, so wird die Rinne um eine Oeffnung weiter geschoben und so fort, bis alle Kübelreihen gefüllt sind.

Die Kübel werden hergestellt aus alten Petroleumbarrels, welche zum Theertransport gedient haben und dafür nicht mehr verwendbar sind. Jeder Kübel nimmt etwa 75 bis 80 kg Pech auf, so daß man auf eine Blase von 15 000 kg Theerfüllung 12 Reihen von je 10 Kübel gebraucht. Bei der ersten Verwendung schäumt das Pech leicht in diesen Kübeln in Folge der Feuchtigkeit, welche das Holz aus dem Rohtheer aufgenommen hat; später lassen sich dieselben ganz glatt bis zum Rande füllen. Es ist nicht nöthig, dieselben mit Kalk- oder Lehmwasser auszustreichen, da sich die Dauben nach entsprechender Lockerung der beiden oberen Reifen durch einen leichten Schlag mit dem Hammer glatt vom erstarrten Peche trennen. Durch Umstürzen auf eine feste Unterlage fallen die Blöcke von selbst heraus. Bei neuer Verwendung müssen die Reifen natürlich wieder angetrieben werden.

Es ist unschwer zu erkennen, worin die Vortheile dieses Verfahrens liegen. Zum Füllen des Pechs aus 15 000 kg Theer in die Formen haben zwei Mann etwa zwei Stunden zu arbeiten und nur wenig länger dauert auch das Ausschlagen der Formen. Das Pech aber gewinnt man dabei in absolut reinem Zustande ohne jegliche Verunreinigung und gleich in einer Form, welche die Verladung in Waggons leicht macht. Dabei wird außerdem das so lästige Stäuben beim Aushauen aus der Grube fast gänzlich vermieden. Ebenso ist es für die Entleerung der Formen beinahe gleichgültig, ob man auf Hartpech oder Weichpech arbeitet, vorausgesetzt, daß man im Sommer das Ausschlagen in früher Morgenstunde besorgt. Der Verschleiß an Pechkübeln ist insofern nicht sehr hoch anzuschlagen, als man zu ihrer Herstellung nur alte, unbrauchbare Theerfässer verwendet, die sich in jeder Theerdestillation in genügender Menge ergeben und abgängige Kübel immer zum Anheizen der Blasen passende Verwendung finden, wozu man ja natürlich sonst auch die unbrauchbaren Theerfässer verwenden würde. Beim Gebrauche von eisernen, aus zwei durch Scharnier verbundenen Theilen und einem abnehmbaren Boden bestehenden Formen ist es unerläßlich, dieselben vor dem Gebrauche mit einem Lehmanstrich zu versehen, da das Pech außerordentlich fest am Eisen haftet. Vortheilhafter ist aber ein ganz dünner Ueberzug der Formen mit einem billigen Mineralöl (Paraffinöl oder schweres Petroldestillat), in welchem sich das Pech nicht löst.

Bezüglich des Ablassens des Pechs verweisen wir schließlich noch auf eine Tabelle in Alkali Reports Nr. 30 (1893), p. 22 bis 29, welche für alle englischen Theerwerke folgende Daten angiebt: Zahl der Blasen, Größe derselben (zwischen 2 und 40 t Inhalt, die große Mehrzahl 10 bis 12 t), Beschaffenheit des Pechkühlers, Temperatur, mit der das Pech aus der Blase in den Kühler abläuft (nur in wenigen Fällen angegeben, schwankt dieselbe zwischen 100 bis 280° C.), Temperatur, mit der es aus dem Kühler in die offenen Behälter läuft [ebenfalls nicht sehr oft angegeben, schwankt zwischen fast kalt (?) und 243° C.], die zur Beseitigung der übelriechenden Dämpfe angewandten Mittel [meist Verbrennen der Gase, ziemlich oft Eisenoxyd (?)], sowie jene zur Erzielung eines ausreichenden Zuges (meist Dampfinjectoren, doch auch zuweilen durch Kamine mit oder ohne Wasserverschluß).

Continuirliche Destillation des Theers.

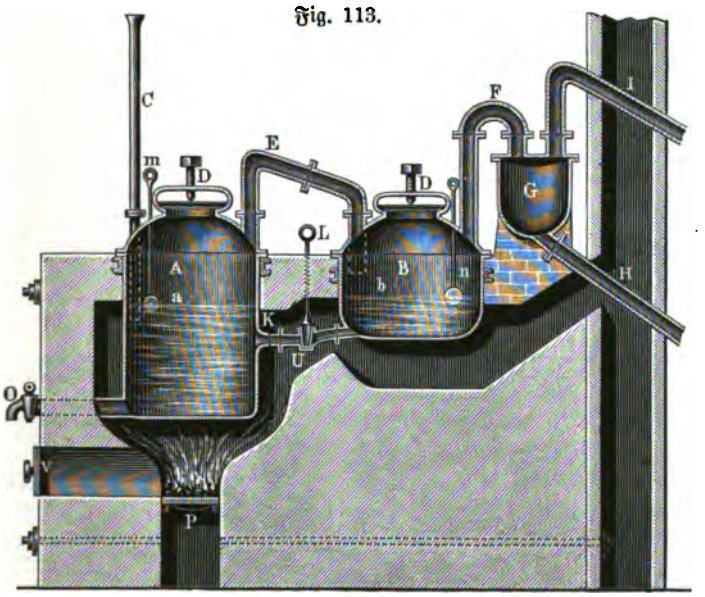
Verschiedene Versuche sind gemacht worden, um die Destillation des Theers zu einer continuirlichen Operation zu gestalten, so daß fortwährend neuer Theer einfließt und das Pech abfließt. Mallet[1]) läßt den Theer auf einem hinreichend langen Bleibade circuliren, so daß er auf seinem Wege successive alles leichte und schwere Oel abgiebt und hinten als Pech abfließt. Die Fractionirung geschieht dadurch, daß der Theer um Scheidewände herumfließen muß, welche seine Circulation nicht aufhalten, aber die Dämpfe in zwei oder drei Kategorien trennen. Nach Knab kommt aber dabei kein ökonomischer Vortheil heraus.

Ein Vorschlag von Bohl[2]) bezweckt ebenfalls fractionirte Destillation bei constantem Niveau, namentlich um dem Nachtheile des Zurückhaltens der leichten Oele durch die schweren zu begegnen. Hierzu dient der in Fig. 113 verdeutlichte Apparat. *A* und *B* sind gußeiserne Destillationskessel, *C* Zuflußrohr, 75 bis 100 mm in die Flüssigkeit eintauchend. *DD* Mannlochdeckel. *E* Abzugs- resp. Steigrohr für die in *A* sich entwickelnden Dämpfe, wodurch sie nach *B* geführt werden; *F* ebenso für die von *B* nach dem Separator *G* übertretenden Dämpfe; *H* Abzugsrohr für die schweren Oele, in Verbindung mit einer Kühlschlange stehend; *I* Abzugsrohr für die leichtesten Oele, ebenfalls mit einem Kühlapparat in Verbindung; *K* Verbindungsrohr zwischen beiden Kesseln, mit dem eingeschraubten Hahn *U*, den man durch die Handhabe *L* öffnen kann, um die Flüssigkeit von *B* nach *A* abzulassen. *m* und *n* sind Schwimmer, wovon *m* so angelegt ist, daß beim Steigen der Flüssigkeit in *A* über das Niveau *a* derselbe durch eine Hebelvorrichtung den Zuflußhahn für das Rohr *C* schließt; *n* ist mit einem losen Ventilschluß angelegt, der sich bei zu hohem Niveau öffnet. *O* Ablaßhahn für die schweren Oelrückstände in *A*. *P* Feuerung mit der Schüröffnung *V*. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird *A* durch *C* bis *a* gefüllt, der Inhalt zum Sieden gebracht und dann ein dünner continuirlicher Strahl durch *C* zufließen gelassen. Bis

[1]) Girard & Delaire, Dérivés p. 11. — [2]) Dingl. Journ. 177, 133.

A in starkem Destilliren begriffen ist, hält man die Flamme durch einen Schieber von *B* ab und läßt sie durch einen anderen Canal direct in den Schornstein gehen. Inzwischen werden *B* und *C* sich stark erwärmen und durch *H* wird ein beständiger Oelstrahl abdestilliren. Nun wird durch Oeffnung des Schiebers das Feuer von *P* auch unter *B* weggeführt. Man erhält nun durch *I* leichtere und durch *H* schwerere Oele; in *B* bleiben sehr schwere Oele zurück. Wenn *m* den Zufluß schließt, muß das Feuer verstärkt werden. Auch wenn das Ventil *n* in *B* sich hebt, ist dies ein Zeichen von zu schwachem Feuer, welches eine zu starke Condensation in *B* verursacht, oder aber der Schieber, welcher die Feuerung von *B* abhielt, ist zu spät gezogen worden. Ist *A* abgetrieben, was man sehr bald durch die Erfahrung lernt, so wird das Feuer

Fig. 113.



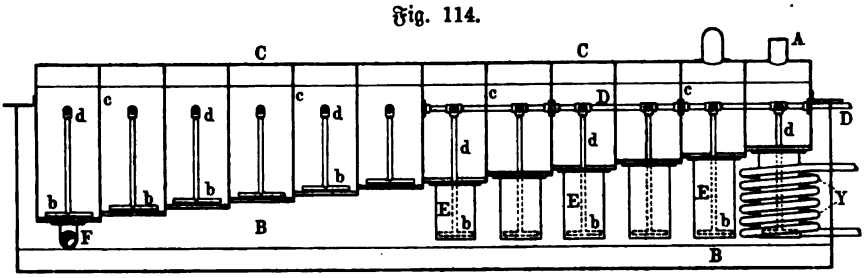
mit nasser Asche gedeckt und der Rückstand in *A* durch einen Refrigerator, bestehend aus einem in Wasser liegenden Röhrensysteme von Gußeisen, in ein fest zugedecktes eisernes Gefäß abgelassen. Dann läßt man den Inhalt von *B* durch *K* und *U* nach *A* fließen, ersetzt das Fehlende bis zur Linie *a* durch Zufluß bei *C*, schließt durch den Schieber das Feuer von *B* ab und beginnt von Neuem wie vorher. Ein solcher Apparat (gebaut von Thiriart & Co. in Cöln) soll in 12 Stunden $1^1/_2$ Tonnen fertiges Photogen liefern, und zwar bei richtiger Behandlung der Braunkohlenrohöle oder des Petroleums sofort fertiges Brennöl ergeben. Hierfür war auch der Apparat von Bohl zunächst bestimmt, doch glaubte er, daß man ihn auch zur Destillation der Steinkohlentheeröle mit großem Vortheile verwenden und fast die doppelte Ausbeute an basenbildenden Kohlenwasserstoffen dadurch erzielen könne. Der Apparat ist nirgends, auch nicht in der Braunkohlentheer-Industrie, im Gebrauch.

N. M. Henderson (E. P. Nr. 540, 1883) hat einen ähnlichen Apparat construirt, welcher drei horizontale Cylinder von etwa 2 m Durchmesser und 2,7 m Länge umfaßt.

Aehnliches bezwecken auch die Patente von H. Ellison und E. Davis (Engl. Pat. Nr. 13929 von 1886) und Max Böhm u. Co. (D. R.-P. Nr. 60747), welche wir bereits weiter vorn besprochen haben.

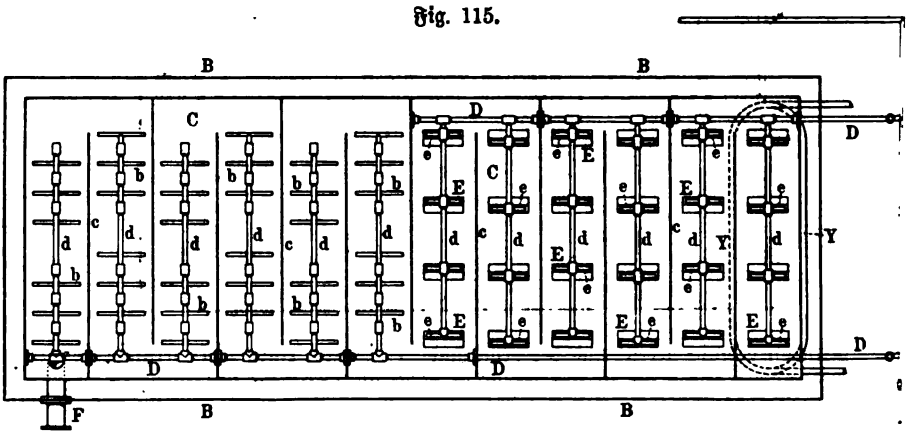
Zur continuirlichen Destillation hat auch Lennard (D. R.-P. Nr. 50152, 1889) [1]) einen Apparat construirt, der durch die folgenden beiden Zeichnungen

Fig. 114.



(Fig. 114 u. 115) schematisch wiedergegeben wird. Er besteht der Hauptsache nach in einem Oelbade *B*, in welches das in beliebig viele Abtheilungen *c*

Fig. 115.



getheilte Destillirgefäß *C* theilweise eintaucht. Der Boden dieser Abtheilungen ist, wie aus Fig. 114 ersichtlich, treppenartig versetzt, so daß derjenige der folgenden Abtheilung stets tiefer liegt, als derjenige der vorhergehenden. Die Ein- und Austrittsöffnungen für den Theer von einer Kammer zur anderen liegen auf entgegengesetzten Seiten der einzelnen Abtheilungen und entsprechend der Lage dieser Oeffnungen ist der Boden geneigt, also von der Ein- zur Austrittsöffnung. Der Theer wird auf diese Weise gezwungen, einen serpentinartigen

[1]) Chem.-Ztg. 1890, S. 138.

Weg durch die einzelnen Abtheilungen zu nehmen, also möglichst lange in jeder einzelnen zu verweilen.

Eine Dampfleitung *D* entsendet in jede Abtheilung des Destillirgefäßes *C* eine Abzweigung *d*, welche über dem Boden in ein perforirtes Rohrsystem mündet. Die dem Einlaßrohr für den Theer (*A*) zunächst gelegenen Abtheilungen besitzen am Boden Einsenkungen *E*, welche durch eine Scheidewand *e* (Fig. 115) getheilt sind. Auf einer Seite der letzteren wird das Dampfrohr *d* mit dem Dampfvertheiler *b* eingeführt. Der bei *A* in die erste Abtheilung fließende Theer füllt die Einsenkungen *E* und tritt durch die auf der entgegengesetzten Seite von *A* liegende Einlaßöffnung zur zweiten Abtheilung und so fort immer der Senkung des Bodens der einzelnen Abtheilungen folgend, bis derselbe durch die Wirkung der Wärme des Oelbades im Verein mit derjenigen des durch das Rohrsystem eingetriebenen Dampfes in Pech übergeführt ist, welches continuirlich bei *F* austritt.

Vor dem Eintritt in das Destillirgefäß wird der Theer soweit vorgewärmt, daß die Destillation sofort beginnt. Dies geschieht zunächst dadurch, daß derselbe vorerst eine, in dem heißen Oelbade *B* liegende Spirale *Y*, dann weiter einen Scrubber mit porösem Gestein und gegenströmendem Dampf passirt. Die hierbei und bei der Destillation sich entwickelnden Dämpfe werden durch Condensationsvorrichtungen geführt, als deren Kühlmedium der Theer selbst oder auch schon seine condensirten Destillationsproducte dienen; die letzteren unterliegen hierbei selbst wieder einer Destillation, wodurch die Trennung der einzelnen Theerölfractionen erzielt wird.

Dieser sehr complicirte und nicht minder kostspielige Apparat, in welchem Theer aus dem Oelbade abdestillirt werden soll, hat wohl außer in der Fabrik des Erfinders nirgends größere Verbreitung gefunden. Nach einem neuerlichen Patent von Lennard (D. R.-P. Nr. 73116, 1891)[1]) wird der in üblicher Weise zunächst als Kühlmittel durch mehrere Condensatoren gedrückte und hierdurch vorgewärmte Theer in geschlossenen, röhrenförmigen Ueberhitzern so stark erhitzt, daß er beim Eintritt in einen Scrubber durch einen Dampfstrom von seinen flüchtigen Bestandtheilen befreit wird. Letztere sammeln sich in den einzelnen, vorher erwähnten Condensatoren und fließen getrennt in verschiedene Sammelbehälter. Das im Scrubber sich ausscheidende Pech wird in eine Pechkammer geführt und von da in gewöhnlicher Weise in Pechgruben geleitet. Zum Ueberhitzen des Theers dienen Oefen, im Wesentlichen Sandbäder mit eingelegten Schlangenröhren, die zur besseren Ausnutzung der Wärme mit Rippen versehen sind. Die Condensatoren sind mit röhrenförmigen Aufsatzstücken ausgestattet, deren Durchgangscanäle gegen einander versetzt sind.

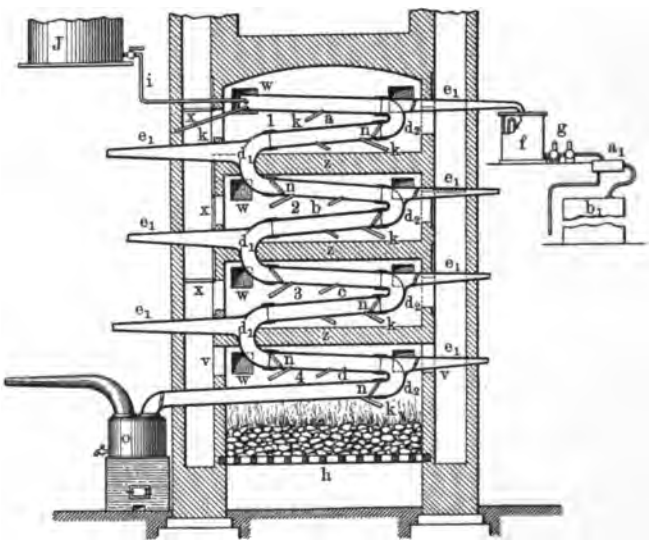
Nach Alkali Reports 1894, p. 126 ist das Auftreten belästigender Dämpfe bei diesem Apparate fast ganz aufgehoben. Ueber den pecuniären Erfolg lasse sich ein bestimmtes Urtheil noch nicht abgeben, obwohl viel Arbeit und Brennmaterial gespart werden soll. In der Fabrik von Forbes, Abbot

[1]) Chem.-Ztg. 1894, S. 367; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, Ref., S. 326; Wagner's Jahresber. 1894, S. 577.

und Lennard in East-Greenwich waren 1895 [1]) zwei solcher Retortenanlagen im Betriebe. In der älteren werden in 24 Stunden 16000, in der neueren 24000 Gallonen Theer destillirt. Außerdem war nur noch eine Anlage auf dem Continente vorhanden, und eine andere wurde in Schottland gebaut. Nach dem 32. und 33. Jahresberichte der Oberinspection der chemischen Fabriken Englands (1895) hat die Lennard-Retorte noch nicht die Anwendung gefunden, die sie verdient.

Der Apparat zur ununterbrochenen fractionirten Destillation von A. Mason [2]) (D. R.-P. Nr. 66097) ist namentlich für die Verarbeitung von Erdöl bestimmt, dürfte sich aber ohne Weiteres zur Theerdestillation verwenden lassen. Die aus zickzackförmigen Rohrkörpern gebildete Retorte (Fig. 116) wird aus so viel einzelnen Theilen oder Kammern *abcd* zusammen-

Fig. 116.



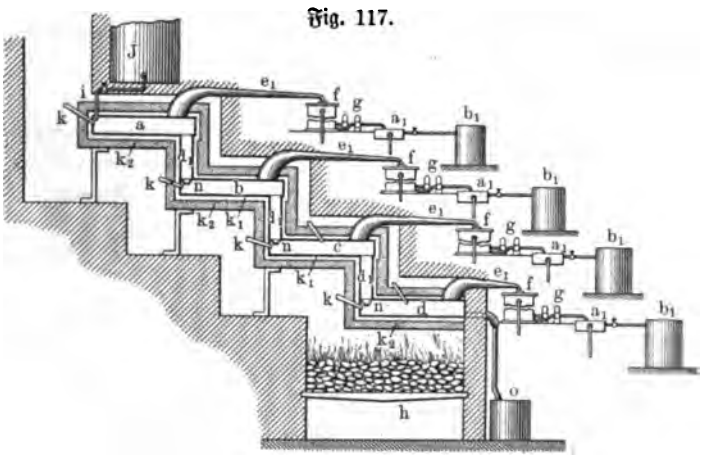
gesetzt, als die Anzahl der zu gewinnenden Bestandtheile beträgt; es kann die Retorte indessen auch aus einem durchgehenden Zuge (Fig. 117) gebildet werden. Die einzelnen Theile sind über einander und in einem besonderen Raume 1, 2, 3, 4 des Ofens angeordnet, welche durch Theilwände *z* oder verengte Züge *z'* abgetheilt werden, durch welche hindurch die Theile mittelst Rohrkrümmer d_1 verbunden werden. Die Retortentheile haben Halsansätze *e'*, welche von den Rohrkrümmern d_1 und d_2 abzweigen. Wenn die Theile zwei Rohrlängen in jeder Ofenkammer umfassen, so stehen die Hälse je mit einem besonderen Kühler *f* in Verbindung, welcher nach einer Vorlage a_1 führt und durch eine Pumpe *g* vervollständigt werden kann, um den Dampf abzusaugen

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 233. — [2]) Ibid. 1893, S. 83.

und in dem Kühler ein Vacuum aufrecht zu erhalten. Aus der Vorlage gelangen die Producte in einen Behälter b_1.

Jeder Theil der Retorte kann durch Heizgase erhitzt werden, welche in der Feuerung *h* erzeugt werden; oder es kann eine besondere Feuerung in jedem Theile vorgesehen werden, oder es kann auch die Erhitzung von Dampf in einem Dampfmantel k_1 erfolgen. Ein Sandbad k_2 dient zur Regelung der Hitze. Es empfiehlt sich indessen die Benutzung der Hitze einer Feuerung *h* mit Schornstein und Schiebern, welche die Heizgase den bezüglichen Kammern zuführen oder dieselben absperren. Züge und Klappen *w* ermöglichen die Regelung der Wärme der einzelnen Retortentheile nach den Temperaturen, bei welchen die verschiedenen zu gewinnenden Producte überdestilliren. Die auf einander folgenden Theile können für die schwereren Producte, welche der Hitze

Fig. 117.



eine längere Zeit ausgesetzt werden müssen, länger sein. Die Heizgase gelangen in den Schornstein entweder durch einen Canal *v*, während der andere Canal durch Schieber *x* geschlossen ist, und werden aus dem Abzuge in die nächst höhere Kammer und von dieser in den Abzug auf der anderen Seite geleitet und so fort, so daß die einzelnen Kammern nach einander geheizt werden, oder es kann die Absperrung jeder einzelnen Kammer erfolgen, so daß die Heizgase diese Kammer gar nicht durchstreichen. Eine Kühlung der Kammern kann durch Oeffnen von Luftcanälen *w* bewirkt werden, durch welche Luft in den einen oder anderen Abzug gezogen wird. Soll in den einzelnen Kammern eine verschiedene Temperatur herrschen, welche durch den Durchzug der Heizgase in regelmäßigem Abzuge nicht erzielt werden kann, d. h. soll z. B. die erste und dritte Kammer kühler gehalten werden, ohne daß eine Temperaturabnahme in der zweiten und vierten Kammer eintritt, so werden die Schieber derart eingestellt, daß die Heizgase die erste und dritte Kammer nicht durchstreichen, dagegen durch die zweite und vierte Kammer ihren Weg nehmen.

Das Oel (oder der Theer) wird in ununterbrochenem, geregeltem Strome durch ein Zuleitungsrohr *i* dem oberen vorderen Ende des ersten Retorten-

theiles *a* aus dem Behälter *J* zugeführt; diesem Oelstrahl wirkt ein Dampfstrahl durch *k* entgegen, welcher die Zerstäubung des Oeles durch directe Berührung mit dem Dampf erleichtert. Eine derartige Einwirkung eines Dampfstrahles auf das zu destillirende Product findet in jedem einzelnen Retortentheile statt. Das so zerstäubte und vertheilte Oel wird die heiße Innenfläche der Retorte entlang getrieben, deren Temperatur nach der Verdampfungstemperatur des zu gewinnenden Productes abgestuft ist; nachdem das Oel bei d_1 angelangt ist, tritt es in den zweiten Retortentheil über. Während der verdampfte Theil des Oeles, welcher unter der Wirkung des Vacuums steht, in den Kühler übergeht, tritt das Oel, welches in den nächsten Retortentheil fließt,

Fig. 118.

durch ein Abschlußgitter *n*, welches eine Art Verschluß gegen das Uebertreten von Dampf aus einer Retortenabtheilung in die andere bildet. Auch in dem folgenden Retortentheile trifft das Oel gegen einen Dampfstrahl und wird einer größeren Hitze ausgesetzt, die dem zunächst zu entwickelnden Producte angepaßt ist. So geht es fort, bis der letzte Retortentheil erreicht ist, aus welchem ein schweres Theeröl oder ein anderer Rückstand in einen Behälter *o* abgelassen wird.

Fig. 119.

Eine andere Construction hat H. Propfe (D. R.-P. Nr. 55025, 1890) angegeben. Sein Apparat besteht im Wesentlichen aus einer halbcylindrischen, schmiedeeisernen Mulde (Fig. 118 und 119), welche durch Zwischenwände *S* in eine Anzahl Abtheilungen *A* getheilt ist und in welcher der Theer einer Wärmequelle entgegengeführt wird. Die Zwischenwände *S* reichen nicht ganz bis auf den Boden der langgestreckten Mulde, sondern lassen dort bei *s* einen Durchlaß für den Uebertritt des Theers aus einer Abtheilung in die andere offen. Auf dem Wege, welchen der durch den Trichter *T* unter das Niveau der Flüssigkeit im Apparate eingelassene Theer zu nehmen gezwungen ist, werden demselben zunächst die leicht siedenden, dann schwerer flüchtige und zuletzt die höchst siedenden Antheile entzogen, welche durch, am Deckel einer jeden Abtheilung angebrachte Helme *H* abgeführt und in Condensatoren geleitet werden. Der Theer wird in Folge dessen immer ärmer an öligen Be-

standtheilen und verläßt den Apparat aus der letzten Abtheilung als Pech. Um diesem letzteren die überflüssige Wärme in nutzbringender Weise zu entziehen und das Auftreten belästigender Dämpfe bei seinem Austritte ins Freie zu vermeiden, wird das Pechabflußrohr *s* durch den im Apparat enthaltenen Theer in umgekehrter Richtung zurückgeleitet. Dabei giebt es in den ersten Abtheilungen des Apparates seine Wärme größtentheils an den nur schwach erhitzten Theer ab und fließt aus dem Hahn *h* in die Vorlage.

H. Köhler hatte Gelegenheit, mit einem Versuchsapparat nach dem Propfe'schen Verfahren während eines Zeitraumes von vier Monaten zu arbeiten und hat dabei constatirt, daß eine fractionirte Destillation, ähnlich wie mit den jetzt üblichen stehenden Blasen, in der That leicht erzielt werden kann. Der Apparat besaß einen Durchmesser von 1,0 m und eine Länge von 4,6 m und acht Abtheilungen, von denen jede mit einem Helm und Kühler versehen war. Die stündliche Leistung des Apparates betrug ca. 150 kg Theer bei einem Brennstoffaufwande von 10 Proc. bester Ruhrkohle. Dabei wurde in jene Abtheilungen, welche Schweröle lieferten, noch trockener Dampf eingeblasen, um das Absetzen von Koks zu verhüten. Recht gut gelang die vollständige Gewinnung des Vorlaufes und Leichtöles, weniger gut die Trennung des Carbolöles vom Kreosotöl und ebenfalls gut eine scharfe Trennung des Anthracenöles vom Kreosotöl. Ein Nachtheil des Apparates ist das häufige Verstopfen des Pechabflußrohres in den ersten Abtheilungen, was jedesmal große Störungen im Betriebe zur Folge hat. Durch Entfernung dieses Rohres unter Preisgabe der Ausnutzung der Wärme des Pechs wurde diesem Uebelstande für die Folge abgeholfen und das Pech aus der letzten Kammer direct in einen geschlossenen Pechkühler einlaufen gelassen, von wo aus es nach gehöriger Abkühlung in Formen gefüllt wurde. Es ist nicht ganz leicht, die Destillation so zu leiten, daß fortwährend gleichmäßige Destillate erzielt werden; in dieser Hinsicht bedarf namentlich die Feuerungsanlage noch einer sehr wesentlichen Verbesserung, damit es möglich ist, die Temperaturen in den einzelnen Abtheilungen entsprechend den Siedepunkten der Destillate zu reguliren.

Die bei der Destillation von Steinkohlentheer gleicher Herkunft in Propfe's Apparat, sowie stehenden Blasen mit Vacuumbetrieb resultirenden Oele hat H. Köhler in Bezug auf ihr Verhalten bei der Destillation verglichen. Die nachstehende (s. Fig. 120 a. f. S.) graphische Darstellung, auf welcher die ausgezogenen Curven die Oele aus dem Propfe'schen, die punktirten die aus dem gewöhnlichen Apparate betreffen, zeigt die Resultate dieser Versuche.

Danach steht die Wirkung des Apparates derjenigen einer gewöhnlichen, stehenden Blase keineswegs nach und dürfte dieselbe bei größerer Dimensionirung und passender Abtheilung der einzelnen Kammern entschieden noch übertreffen. Dabei dürfte sich auch ein geringerer Brennstoffverbrauch erzielen lassen, dessen Kosten übrigens schon durch Ersparniß an Arbeitskräften gedeckt sind. Durch Einführung von Schweröl in die letzte Kammer kann man direct auf jede beliebige Härte des Pechs arbeiten. Unsere Meinung über diesen Apparat geht dahin, daß derselbe in seiner heutigen Form zum Mindesten

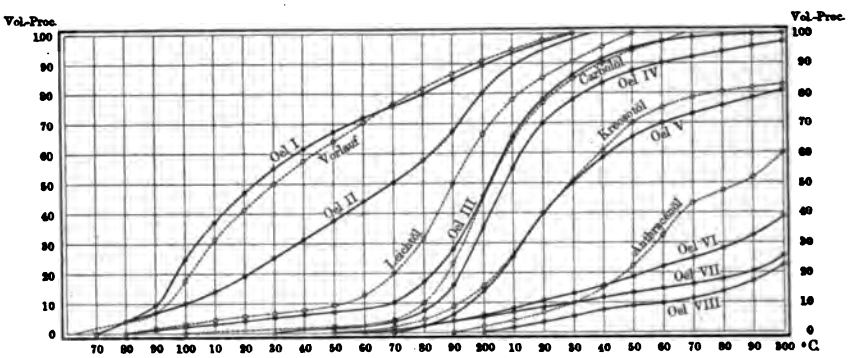
geeignet ist, eine Entwässerung und Befreiung des Theers von seinen leicht siedenden Bestandtheilen vortheilhaft vorzunehmen, also zur Erzielung eines Materiales, wie es die Fabriken zur Herstellung der Dachpappe bedürfen. Für diesen Zweck besitzt der Apparat sogar eine sehr beträchtliche Leistungsfähigkeit bei sehr geringem Raumbedarfe.

In jüngster Zeit endlich ist von H. Hirzel in Leipzig-Plagwitz (nach freundlicher Privatmittheilung) ein neues Verfahren zur continuirlichen Destillation des Theers eingeführt worden, welches sich vor anderen schon dadurch vortheilhaft auszeichnet, daß es die Anwendung von Destillationstemperaturen von überraschender Niedrigkeit gestattet. So z. B. lassen sich nach Hirzel's Ver-

Fig. 120.

Graphische Darstellung

der Siedetemperaturen von Steinkohlentheerölen, gewonnen durch continuirlichen Betrieb in Propfe's Apparat, sowie durch intermittirenden Betrieb in einer stehenden Blase von 500 Ctr. Füllung.



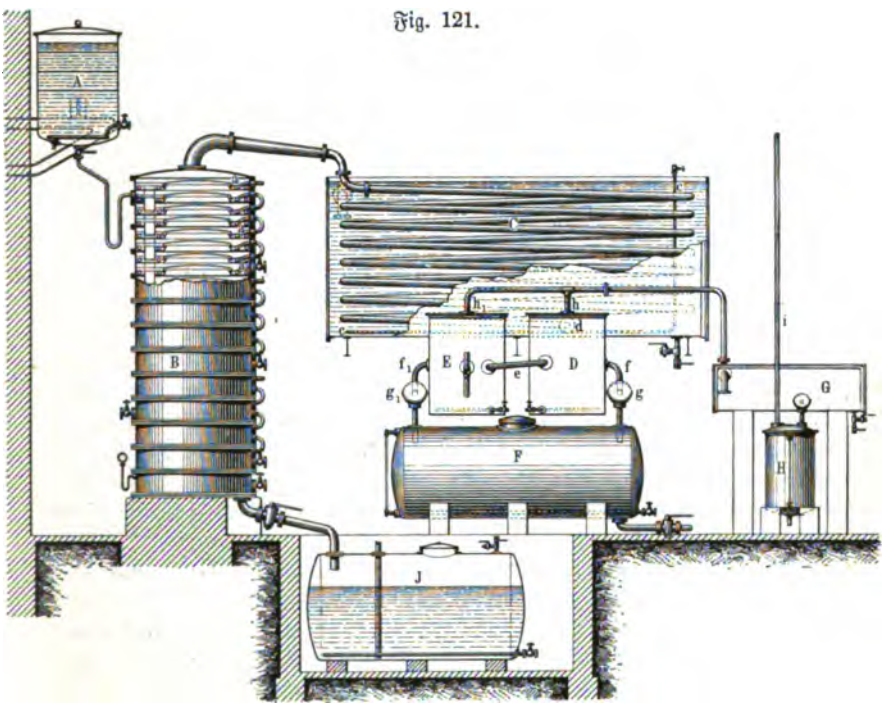
fahren alle diejenigen Theerbestandtheile, die aus den üblichen Blasen bis 300° abdestilliren, bei einer Temperatur von nur 155 bis 160° aus dem Theer gewinnen, und zur Destillation des Anthracenöles nebst Hartpechgewinnung genügen 250° (anstatt 400° C. und mehr, wie bei der Blasendestillation). Bei so niedrigen Destillationstemperaturen treten keine Zersetzungen auf. Das Anthracenöl liefert ohne Weiteres schönes, gehaltreiches Anthracen und die Phenole und Kresole sind so leicht abscheidbar, daß sie auf einfache Weise, ohne Anwendung von Chemikalien (Schwefelsäure, Chromsäure u. dergl.), völlig farblos und rein gewonnen werden können.

Nach diesem Verfahren läßt man den in *A* (Fig. 121) vorgewärmten, durch Siebe von gröberen Beimengungen befreiten Rohtheer in regulirbarem, continuirlichem Strahle von oben in eine Colonne *B* ein-, und durch die zahlreichen Becken derselben nach unten durchfließen. Auf dem Boden eines jeden Beckens dieser eigenthümlichen, in vielen Staaten patentirten, sogen. „heizbaren Colonne" befindet sich eine Dampfheizschlange *a*, die, wenn Dampf von 6 bis $6^1/_2$ Atm. Spannung darin circulirt, den in dem Becken befindlichen Theer auf 155 bis 160° C. erhitzt. Gleichzeitig läßt man von unten nach oben etwas directen Dampf durch die Colonne strömen, der ebenfalls die Colonnen-

temperatur annimmt und nun aus dem ihm entgegenfließenden erhitzten Theer die darin enthaltenen leichteren, mittleren und schweren Oele so vollständig verflüchtigt und zum Destilliren bringt, daß unten aus der Colonne nur noch ein aus Anthracenöl und Hartpech bestehendes Weichpech abgeht.

Die aus der Colonne *B* abdestillirenden Dämpfe entweichen durch *b* nach der Kühlschlange *C*, deren Kühlwasserbehälter sich durch ein Dampfrohr erwärmen läßt. Aus der Kühlschlange *C* fließen bei *d* die condensirten Theeröle nebst Wasser zunächst in den Scheidekasten *D* ab, in welchem die Oele, die als specifisch schwerere zu Boden sinken, sich abscheiden, während Wasser und die auf diesem schwimmenden leichteren Oele durch das Rohr *e* in den zweiten Scheidekasten *E* übergehen und sich hier derart trennen, daß das Wasser seitlich

Fig. 121.



abläuft, während sowohl aus *D* als auch aus *E* das vom Wasser getrennte Theeröl durch die Rohre *f* und f_1, bei *g* und g_1 sichtbar in den gemeinschaftlichen Sammelbehälter *F* abfließt, so daß man also ein „Destillat" erhält, das gewöhnlich etwa 30 Proc. des Rohtheers ausmacht.

Da der Inhalt der Scheidekasten *D* und *E* gewöhnlich durch angebrachte Dampfschlangen etwas erwärmt wird, um Naphtalinausscheidungen zu vermeiden, sind, zur Verhütung von Benzolverlusten, die Scheidekasten mit Dunstrohren *h* und h_1 versehen, durch welche etwa entweichende Benzoldämpfe einem Nachkühler *G* zugeführt werden. Was sich in *G* verdichtet, sammelt sich in

dem Behälter *H*. Luft und wenige Dünste entweichen durch das Rohr *i* nach außen.

Das von der Colonne *B* unten abgehende Weichpech sammelt sich in dem durch Dampfschlange heizbaren Montejus *J*.

Durch diese Colonnendestillation wird der Rohtheer also in zwei Producte zerlegt, nämlich in das Destillat, das sich im Sammelbehälter *F*, und in das Weichpech, das sich im Montejus *J* sammelt. Ein bedeutender Vorzug der Colonnendestillation besteht darin, daß man mittelst derselben den Rohtheer nicht nur in vorerwähntes Destillat und Weichpech zerlegen kann, sondern daß man es in der Hand hat, dadurch, daß man der heizbaren Colonne eine entsprechend niedrige Temperatur giebt, nur einen Theil der Theeröle, z. B. nur die leichten, abzudestilliren, wobei dann von der Colonne unten anstatt Weichpech ein flüssiger Theer abgeht, der direct zur Dachpappenfabrikation geeignet, sowie auch als sogen. präparirter Theer brauchbar ist. (Nach unserer Ansicht dürfte sich wirklicher präparirter Theer mit Rücksicht auf die dabei zu gewinnenden Mengen von Anthracen unter den gegenwärtigen Umständen doch billiger stellen.)

Das Destillat enthält, wie schon angedeutet, alle Theeröle, welche in dem destillirten Rohtheer vorhanden waren bis zum Siedepunkte von 300° C., jedoch kein Anthracenöl, das vollständig im Weichpech zurückbleibt. Die Verarbeitung des Destillates auf Benzol, Solvent Naphta, Naphtalin, Phenol und Kresole kann in der gewöhnlichen Weise geschehen. Nach Hirzel ist es aber vortheilhafter, folgendermaßen zu verfahren:

Das Destillat wird mittelst einer Kühlmaschine in mit Rührwerk versehenen, geschlossenen Gefäßen gekühlt, wobei sich das Naphtalin ausscheidet und ein Krystallbrei entsteht, den man durch eine Filterpresse drückt. Aus der Filterpresse bringt man das Naphtalin unter eine hydraulische Presse (eine Centrifuge dürfte vortheilhafter sein) und gewinnt dabei ein gehaltreiches Preßnaphtalin, das in üblicher Weise leicht gereinigt und sublimirt oder destillirt werden kann.

Das von dem Naphtalin aus den Pressen abgelaufene Oel sammelt man in einem Montejus, drückt oder pumpt es in einen geschlossenen Mischapparat und behandelt es in diesem mit Natronlauge von 10 bis 15 Proc. Natrongehalt. Diese entzieht dem Theeröl die Phenole und Kresole, die sich aus der vom übrig gebliebenen Theeröl leicht zu trennenden alkalischen Lösung leicht rein abscheiden lassen, weil die Lösung keine Zersetzungs- und Nebenproducte enthält. (Wir sind der Meinung, daß das wirkliche Phenol auf diese Weise mit viel zu bedeutenden Mengen Kresolen vermischt wird, um sich auf die seither übliche Verarbeitungsweise durch fractionirte Destillation besonders leicht davon trennen zu lassen.)

Das von den Phenolen und Kresolen getrennte Theeröl wird nun in einem mit wirksamem Dephlegmator versehenen Dampfrectificirapparat erhitzt, wobei Benzol, Toluol und Solvent Naphta (Benzol III) der Reihe nach gut fractionirt abdestilliren und getrennt gesammelt und in üblicher Weise mit Schwefelsäure gereinigt werden, während in dem Apparate ein Theeröl zurück-

bleibt, das sich sowohl zur Dachpappenfabrikation (Dachlack?), als auch als Waschöl zur Absorption von Benzol aus Koksofengasen eignet. (Das Verfahren setzt somit gegenüber dem seither üblichen zur Gewinnung der Benzole eine weitere Destillation voraus, und ob dieselbe bei den gegenwärtigen Benzolpreisen als rentabel erscheinen kann, möchten wir bezweifeln.)

Das „Weichpech", bei kühler Temperatur fest, in der Wärme leicht erweichend und schmelzend, kann nach Hirzel in continuirlichem Betriebe folgendermaßen auf Anthracenöl und Hartpech verarbeitet werden, nachdem es aus dem Montejus *J* in ein mit Dampfheizschlange versehenes Hochreservoir gedrückt worden ist:

Man läßt das geschmolzene Pech aus dem Hochreservoir in heizbarer Leitung und regulirbarem Strahle continuirlich in eine Destillirblase abfließen, in welcher es auf etwa 250° erhitzt wird, während gleichzeitig überhitzter Dampf von gleicher Temperatur zuströmt. Mit den Wasserdämpfen destillirt das Anthracenöl ab und gelangt, nachdem es einen Kühler passirt hat, in einen Scheidekasten, der das mit abdestillirte Wasser ableitet. Aus der Blase läßt man von Zeit zu Zeit, eventuell mit kurzer Unterbrechung der Destillation, einen Theil des in derselben sich sammelnden Hartpechs ab, was ganz gefahrlos ist.

Das nach diesem Verfahren gewonnene Anthracenöl ist frei von Zersetzungsproducten und enthält das gesammte Anthracen des Theers, das sich als gehaltreiches Rohanthracen leicht daraus abscheidet und in üblicher Weise, aber leichter als anderes Rohanthracen, reinigen läßt. Das Hartpech ist völlig koksfrei und fließt aus der Blase wie geschmolzenes Metall, ohne Entwickelung von Dünsten, ab.

Herr Prof. Dr. Hirzel theilt uns fernerhin noch mit, daß das Verfahren bereits technisch durchgeführt ist und sich bewährt hat. Wir haben an demselben nur auszusetzen, daß es nach unserer Meinung zu complicirt ist, um einen wesentlichen Vortheil gegenüber der Blasendestillation zu bieten. Gefahrloser und weniger belästigend dürfte es auf alle Fälle sein, nur meinen wir, daß durch die in größeren Fabriken jetzt allenthalben eingeführte Vacuumdestillation der Bildung von Zersetzungsproducten während der Destillationsarbeit ebenfalls wirksam vorgebeugt ist. Das Hirzel'sche Verfahren erfordert zweifellos aber auch einen größeren Aufwand an Apparatur und somit eine peinlichere Aufsicht wie das seither übliche mit intermittirendem Betriebe; immerhin dürfte es aber nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit der Theerindustriellen in Anspruch zu nehmen.

Ueber den praktischen Werth der Continuität des Verfahrens der Destillation von Steinkohlentheer gehen die Meinungen aus einander. Im Allgemeinen neigt man wohl der Ansicht zu, daß eine solche, weil es im vorliegenden Falle nicht auf eine Destillation im gewöhnlichen Sinne, sondern auf eine gleichzeitige Trennung der Destillate ankommt, für die Verarbeitung des Steinkohlentheers nicht von Vortheil ist, und daß man nur dann zu einem derartigen Verfahren seine Zuflucht nehmen soll, wenn die zu bewältigenden Massen sich auf gewöhnlichem Wege nicht bezwingen lassen, ähnlich wie dies z. B. mit den Erdölen

der Fall war. Man darf aber dabei doch wohl auch nicht übersehen, daß bei der riesig wachsenden Theerproduction der Kokereien dieser Fall in absehbarer Zeit eintreten dürfte und daß die fortwährend sinkenden Preise der Theerproducte auf ein billiges Arbeitsverfahren, selbst unter Preisgabe einer größeren Ausbeute an einzelnen derselben, geradezu hindrängen. Unter diesen Umständen haben wir es nicht für überflüssig erachtet, dieser Frage eine ausführlichere Besprechung angedeihen zu lassen.

Destillation von Theer zur Leuchtgasfabrikation.

Der gegenwärtige ausnehmend niedrige Preisstand der werthvollsten Theerbestandtheile hat zu einem Vorschlage geführt, den Theer speciell in solcher Weise zu destilliren, daß nur die für den fraglichen Zweck schädlichen Stoffe entfernt werden, während alle anderen, mit Einschluß des Benzols, in ein reichhaltiges Leuchtgas verwandelt werden. Davis[1]) giebt an, daß Steinkohlentheeröle, ebenso wie Petroleum-Naphta und -Rückstände, vergast werden, wenn man sie über glühende Oberflächen leitet, und daß dadurch etwa 50 Cubikfuß Gas von 50 Kerzen Leuchtkraft aus einer Gallone von dem specif. Gew. 0,912 erhalten werden. Wenn man die Oele = 1,08 specif. Gew. annimmt, so würde 1 t davon 16 600 Cubikfuß (= 465 cbm) 50-Kerzen-Gas liefern, welches sich der Zusammensetzung des reichen Cannelkohlen-Gases nähert. Um diesen Anreicherungsproceß im Großen auszuführen, etwa für Werke, welche täglich 50 t Kohle destilliren, müßten drei Theerblasen von 10 t Inhalt vorhanden sein, welche nach einander arbeiten würden, so daß die eine immer am Ablaufen oder Beschicken wäre. Der rohe Theer wird wie gewöhnlich destillirt und das Destillat in drei Vorlagen *A B C* getrennt; man hört auf, wenn eine Probe des Pechs, die man zu diesem Zwecke zieht, sich bei 55° leicht ausziehen läßt, was ein Zeichen ist, daß es von guter Qualität und leicht verkäuflich ist (vergl. nächstes Capitel). Der Inhalt der Vorlage *A* wird flüssig bleiben; der von *B* wird bei der Abkühlung Naphtalin, und der von *C* Rohanthracen ausscheiden. Wenn *B* als Filter construirt ist, wird man das Naphtalin leicht entfernen und entweder zum Verbrauch reinigen oder verbrennen können. Die Oele aus *C* müssen durch eine Filterpresse gehen, um das Anthracen zu gewinnen, worauf alle drei zur Gaserzeugung bereit sind. Wenn genügend Oele angehäuft sind, wird eine zweite Blase mit einer Mischung der Oele aus *A* und *B* gefüllt und langsam zur Destillation gebracht; die Dämpfe läßt man unmittelbar in das eine Ende einer zur Rothgluth erhitzten, durchgehenden Retorte treten; die am anderen Ende austretenden gasigen Kohlenwasserstoffe werden mit dem Gas aus den gewöhnlichen Retorten gemischt. Wenn vier Fünftel des Blaseninhaltes verdampft sind, wird das Feuer ausgezogen und die Blase mit frischem Theer aufgefüllt, worauf man wie früher abdestillirt und das Pech zum Verkauf abzieht. Jetzt ist die Blase wieder frei, um eine andere Beschickung von Oel zu verdampfen. Wenn sich genügend

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 6.

Anthracenöl angesammelt hat, destillirt man es in einer gerade freien Blase. Das erste Viertel läßt man in die Kreosotvorlage *B* laufen, das zweite in die Anthracenvorlage *C*, und hält ein, wenn das Pech bei 50° eben erweicht, worauf man es in die Pechkammer ganz wie bei der gewöhnlichen Theerdestillation abläßt. — Auf diesem Wege könnte jede Gasanstalt ein sehr gutes Leuchtgas ohne Beihülfe von Cannelkohle erhalten, und zugleich Pech und Anthracen von bester Qualität produciren. Davis stellte folgende Berechnung auf:

1) 100 t gewöhnliche Kohle geben je 10 000 Cubikfuß Gas von 17 Kerzen,
5 t Cannelkohle geben je 12 000 „ „ „ 28 „
Also die Kohlen . . 1000 × 17 Kerzen = 17 000
„ „ Cannel . . 60 × 28 „ = 1 680
Zusammen 1060 Cubikfuß von 17,6 Kerzen.

2) Bei Kohle und Theer:
100 t Kohlen geben je . . . 10 000 Cubikfuß Gas von 17 Kerzen,
2,8 t Theeröle geben je . 16 000 „ „ „ 50 „
Also die Kohlen . . . 1 000 × 17 Kerzen = 17 000
„ „ Theeröle . . 46,5 × 50 „ = 2 325
1 046,5 Cubikfuß von 18,4 Kerzen.

Nach Davis wären mithin die aus 100 t producirten 7 t Theer (dies ist aber weit mehr, als man durchschnittlich bekommt!) für die Gasfabrikation fast gleichwerthig mit 10 t Cannelkohle. Eine durchgehende Retorte ergiebt etwa 500 Cubikfuß Gas pro Stunde, gleich der Zersetzung von circa 31,5 Liter Oel pro Stunde.

In sehr starkem Widerspruche mit den Angaben von Davis stehen die eines unparteiischen und höchst competenten Fachmannes, L. T. Wright[1]). Dieser zeigt, daß man durch Hinzufügung sämmtlichen in dem Theer enthaltenen Benzols zu dem Leuchtgase dessen Leuchtkraft nur sehr unwesentlich erhöhen würde. Nimmt man die Ausbeute von Theer auf die Kohle = 6,6 Proc. (was für die gewöhnlichen Kohlen zu hoch ist), die Procentigkeit von Benzol im Theer = 0,8, und die Gasmenge pro Tonne Kohle = 10 000 Cubikfuß, so hätte man pro 1000 Cubikfuß Gas nur 0,1183 Pfund Benzol. Nun braucht man aber, um 1000 Cubikfuß von 16 auf 17 Kerzenstärken zu bringen, 1,9 Pfund Benzol, und gewänne demnach aus dem Theerbenzol nur einen Zuwachs von 0,06 Kerzen! Aber auch durch trockene Destillation der anderen Theerbestandtheile ist nicht viel zu erreichen. Wright experimentirte in der Weise, daß er die Oele in eine mit Aetzkalk in Stücken gefüllte und auf gelbweißer Gluth gehaltene Retorte einfließen und das erzeugte Gas durch eine zweite Retorte der Art gehen ließ. Es wurden viele Versuche gemacht, mit folgenden Endergebnissen: Rohe Steinkohlen-Naphta gab als höchste Leuchtkraft Gas von 20½ Kerzen, bei 10 130 Cubikfuß pro Tonne; die höchste Gasmenge war 27 100 Cubikfuß, aber nur von 14½ Kerzen, und selbst wenn

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 560.

man auf nur 6000 bis 8000 Cubikfuß herunterging, stieg die Leuchtkraft nicht über 20 Kerzen. Leichtöl (Mittelöl) gab bei 16 Versuchen 18000 bis 30000 Cubikfuß pro Tonne, von 16 bis $13^1/_2$ Kerzen. Kreosotöl gab Gas von höchstens 14 Kerzen, bei 13300 Cubikfuß pro Tonne; bei dem höchsten Gasertrag von 29300 Cubikfuß hatte das Gas nur $8^1/_2$ Kerzen. Bei allen Versuchen mit Theerölen entstanden höchst lästige chronische Verstopfungen durch Naphtalin, welche gar nicht zu vermeiden waren; aber selbst abgesehen davon läßt die verhältnißmäßig geringe Menge und bei den billigeren Oelen die sehr geringe Leuchtkraft des Gases aus Theerölen deren Verwerthung zu diesem Zwecke als ganz hoffnungslos erscheinen. — Aus rohem Theer erhielt Wright bei ähnlicher Behandlung im Durchschnitt 10700 Cubikfuß Gas und $12^1/_2$ Kerzenstärke, und erklärt, Jedermann wisse, daß der Theer als Material zur Gasfabrikation theurer zu stehen komme, selbst wenn man ihn geschenkt bekäme. Auch Versuche, welche früher der eine von uns (H. K.) zum Ersatz des Gasöls bei der Oelgasbereitung durch Kreosot- oder Anthracenöl unternahm, ergaben ein durchaus unzulängliches Resultat.

Andere Verfahren zur Destillation von Steinkohlentheer.

H. Propfe[1]) will die Verarbeitung der bei der Melasseentzuckerung sich ergebenden Laugen mit der Destillation des Steinkohlentheers combiniren und dabei gleichzeitig Theerproducte und Alkali gewinnen. Zu diesem Zwecke werden die genannten Laugen mit zerkleinertem Torf vermengt und dann mit Steinkohlentheer oder Steinkohlentheeröl gemischt, bis das Ganze ein homogenes Gemenge ergiebt. Dieses wird in thönernen oder eisernen Retorten oder auch gußeisernen Kesseln destillirt; am Schlusse der Destillation wird durch ein in den Destillationsapparat geführtes Rohr zum Uebertreiben der letzten Antheile Dampf eingeblasen. Der Rückstand ist ein poröser Koks, welcher die Alkalisalze durch Auslaugen hergiebt. Sollen statt kohlensaurer Alkalien caustische gewonnen werden, so wird der Masse von vornherein Calciumhydroxyd zugesetzt.

Das Verfahren scheint nicht in die Technik Eingang gefunden zu haben. Eine Fabrik, die versuchsweise danach arbeitete, berichtet uns, daß dabei eine gewaltige Menge brennbarer, höchst penetrant riechender Gase entweicht, ohne daß die gewonnenen Theeröle besonderen Werth besäßen. Das Verfahren mußte wegen der Belästigung der Nachbarschaft sofort wieder eingestellt werden, ohne daß praktische Resultate dabei erzielt worden wären.

Später hat derselbe Erfinder noch ein anderes Verfahren ausgedacht und die Verwerthung von Sägemehl mit der Destillation des Steinkohlentheers zu vereinigen gesucht. Nach dem D. R.-P. Nr. 96763 von H. Propfe[2]) wird Holzklein mit einer entsprechenden Menge von Theer gemischt und der steife Teig von Hand oder mit der Maschinenpresse in Blöcke oder Ziegel geformt, welche dann in geeigneten Apparaten destillirt werden. Dabei soll der beigemengte Theer als guter Wärmeleiter (!) dienen, der die Destillationshitze sofort

[1]) D. R.-P. Nr. 28838, 1884. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, S. 392.

der ganzen Masse mittheilt, und so ein nur theilweises oder oberflächliches Verkohlen und Destilliren vollständig verhindern. Die Destillation des Holzkleins soll auf diese Weise sehr glatt und unter reicher Ausbeute verlaufen. Gleichzeitig wird der demselben beigemengte Theer in weit gefahrloserer und billigerer Weise, als bei der bisherigen Verarbeitung, in seine werthvollen Bestandtheile: Benzol, Toluol, Phenol, Naphtalin, Anthracen, zerlegt.

Zur Ausführung des Verfahrens mischt man zwei Theile Holzklein mit einem Theil Theer, formt das Gemenge wie erwähnt in Blöcke oder Ziegel und destillirt in passenden Retorten. Die nicht gasförmigen Producte scheiden sich in wässerige und ölige, die auf mechanischem Wege getrennt werden. Die wässerigen Bestandtheile liefern auf bekannte Weise Aceton, Essigsäure und Holzgeist, während die öligen durch eine fractionirte Destillation getrennt werden. Der Rückstand soll angeblich aus reiner Kohle bestehen. Man darf wohl auch diesem Verfahren ziemlich skeptisch gegenüberstehen.

Betriebsresultate.

Bei Theeren von bekannter Beschaffenheit gehören zu den wichtigsten Kennzeichen für das Wechseln der Vorlagen die Zeit der Destillation und die Menge des Destillates. Erstere wechselt selbstverständlich ungemein nach der Größe, und zum Theil auch nach der Gestalt der Blasen. Hierüber sind uns folgende Angaben gemacht worden. In Paris dauert die Destillation von je 6500 kg 31 bis 32 Stunden incl. Abkühlung. Vorlauf und Leichtöl kommen 14 Stunden lang. An Feuerung braucht man im Ganzen 14 hl „coke aggloméré“.

In einer Londoner Fabrik wird jede Blase von 2000 Gall. = etwa 10 t Inhalt alle 24 Stunden abgetrieben. Man rechnet 14 Stunden auf die eigentliche Destillation und die übrige Zeit auf das Abwarten bis zum Ablaufen des Pechs, das Abkühlen bis zum neuen Füllen, das Füllen und Anheizen.

Bei kleineren Blasen (von 1200 Gall. = 6 t) wird um 6 Uhr gefüllt und angeheizt; eine Stunde später beginnt der Theer zu steigen und das Feuer wird jetzt sehr sorgfältig regulirt; um 8 Uhr beginnt die Destillation; das Schweröl kommt um 2 Uhr und um 5 Uhr Nachmittags ist alles beendigt.

In einer deutschen Fabrik braucht jede (liegende) Blase von 18 t Inhalt 52 Stunden zum Abtreiben und ruht dann 12 Stunden bis zum Wiederfüllen. In einer anderen brauchen 40 bis 50 t Theer nur 36 bis 42 Stunden zur Destillation, und noch 6 Stunden zur Abkühlung der Blase. In einer dritten braucht man für 20 bis 25 t 36 Stunden.

Eine andere uns bekannte deutsche Fabrik, die mit Blasen von 15 t Inhalt im Vacuum arbeitet, rechnet bis zum Beginn der regelmäßigen Destillation 4 Stunden, für die Leichtölperiode 19½ Stunden, für die Carbolperiode 2 Stunden, für die Kreosotölperiode 2 Stunden und für die Anthracenölperiode 1 Stunde. Bis zum Ablassen des Pechs bleibt die Blase 12 Stunden stehen und wird dann sofort wieder gefüllt.

In der englischen Fabrik, welche Lunge früher dirigirte, betrug die

Destillationsdauer des Vorlaufs von 22 t Theer 10 Stunden, diejenige des Leichtöls (bis 1,0 specif. Gew.) 6 Stunden, die des Schweröls (incl. Anthracenöl) 12 bis 14 Stunden. Vor dem Ablassen des Pechs wartete man 12 Stunden, konnte aber nach demselben gleich wieder mit der Füllung beginnen.

Nach Watson Smith treibt man (in Lancashire) 20 t-Blasen bei Anwendung von Dampf im Endstadium viermal per Woche (von 6 Tagen) ab, wenn nicht auf Anthracenöl gearbeitet wird, oder, wenn dies der Fall ist, dreimal wöchentlich, siebenmal in 14 Tagen. 10 t-Blasen treibt man sechsmal per Woche ab.

Das Ausbringen an den verschiedenen Destillaten aus dem Theer ist nach verschiedenen Quellen im Folgenden zusammengestellt. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß diese Angaben nicht unmittelbar mit einander vergleichbar sind, da die Fractionirung durchaus nicht überall in gleicher Weise vorgenommen wird, wie wir früher gesehen haben.

Um nicht die Resultate aus einander zu reißen, seien gleichzeitig auch die Mengen der End-(Handels-)Producte, wo sie angegeben sind, mit angeführt.

Durchschnitt der Lunge'schen Resultate mit mittelenglischen Theeren.

	Per Ton = 1016 kg	Per 1000 kg
Ammoniakwasser	3 Gall.[1])	13,4 Liter
Vorlauf	5,5— 8, im Mittel 6,3 Gall.	24,5—35,6, im Mittel 28,3 Liter
Leichtöl	13,5—15 Gall.	60,3—67,0 Liter
Schweröl . . .	68 „	303,8 „
Pech (hartes) . .	11 Ctr.	550 kg

Endproducte (Lunge's Resultate) aus 1 Ton = 20 Ctr.

Herkunft des Theers	Specif. Gew.	Vorlauf Gall.	Leichtes Oel Gall.	50proc. Benzol Gall.	Carbolsäure Naphta Gall.	Brennnaphta Gall.	Schweröl direct destillirt Gall.	Schweröl im Ganzen Gall.	Ammoniakwasser Gall.	Pech (hartes) Ctr.
Coventry[2])	1,145	6	21,25	2,88	2,69	3,51	66,66	83,25	3	11,75
Wolverhampton[3]) .	1,130	8,75	17,25	2,89	3,47	1,91	65,0	80,8	2,75	10,75
Mittel verschiedener mittelenglischer Gasfabriken[4]) . .	—	6	15	3,30	2,40	1,50	68	80	—	11
Minimalresultate[5]) sicher zu erwarten	—	—	—	3,06	2,48	1,62	—	80	—	11

[1]) à 4,59 Liter. — [2]) und [3]) Laboratoriumsproben mit je ½ Ctr. angestellt. — [4]) und [5]) Ausbeute bei der Fabrikarbeit.

Nach Stohmann-Kerl's Chemie, 3. Aufl., 6. Band, S. 1169, ergab in Procenten:

	Theer aus süddeutschen Gasfabriken	Theer aus norddeutschen Gasfabriken	
		a.	b.
Leichtes Oel	10,5	8,4	8,9
Mittelöl	—	9,4	10,6
Schweröl	27	23,9	24,6
Pech	57	50,9	50,9
Ammoniakwasser und Verlust	5,5	7,4	5,9

Nach Thenius[1]) bekommt man aus 100 Thln. Theer (vergl. oben S. 43):

	Als Nebenproduct in der Leuchtgasfabrikation gewonnen	Als Hauptproduct durch trockene Destillation gewonnen	Als Hauptproduct durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen
	Proc.	Proc.	Proc.
Ammoniakwasser	4,0	4,00	6,22
Leichtöl (specif. Gew. 0,900)	4,0	30,32	25,34
Schweröl („ „ 1,020)	32,0	38,13	32,53
Paraffinhaltiges Oel	—	—	13,68
Asphaltpech	56,0	18,75	16,03
Gase und Verlust	4,0	8,50	6,20

Nach Wurtz (Matières colorantes, p. 18) geben 1000 kg Theer, im Werthe von 90 Frcs.:

	kg	kg	kg = Frcs.
Ammoniakwasser	—	14	14 —
Vorlauf (Essenz)	18 — 20	20 — 40	20 = 10,00
Leichtöl		70 — 80	70 = 35,00
Schweröl	240 — 260	330 — 350	320 = 48,00
Anthracenöl, 10 proc.	9,5 — 10	100 — 110	100 = 60,00
Pech	660 — 650	350	350 = 17,50
			170,50

[1]) Deutsche Industrie-Zeitung 1865, S. 292; Wagner's Jahresber. 1865, S. 738.

(Die enormen Unterschiede zwischen der ersten und zweiten Spalte sind unerklärlich. Die Angaben der letzteren sind kaum glaubwürdig; z. B. den Theer bis auf nur 350 kg selbst des härtesten Pechs herabzudestilliren, ist nicht gut möglich. Ebenso ist es nicht möglich, 1 Proc. reines Anthracen aus dem Theer zu gewinnen.)

Theer von Detroit liefert nach Toldt (loc. cit.):

Ammoniakwasser . . .	1,8	Gew.-Proc.
Leichte Oele	3,2	„
Schwere Oele	8,2	„
Pech	82,0	„
	95,2	Gew.-Proc.

Nach „Chem. Industrie" 1879, S. 282, liefern 100 kg Theer der Berliner Gasanstalten im Durchschnitt:

Benzol und Toluol	0,80 kg	
Andere wasserhelle Oele . .	0,60 „	
Krystallisirte Carbolsäure . .	0,20 „	
Kresol ꝛc. zur Desinfection .	0,30 „	
Naphtalin	3,70 „	5,60 kg
Schweröle zur Holzimprägnirung . . .		24,00 „
Anthracen (rein)		0,20 „
Pech		55,00 „
Wasser und Verlust		15,20 „
		100,00 kg

Nach „Chemistry, by Writers of Eminence", London, Mackenzie, I, S. 500, erhält man aus dem Theer:

Ammoniakwasser etwa	4	Gew.-Proc.
Vorlauf	1,5	„
Leichtöl	1,5	„
Kreosotöl	22	„
Anthracenöl	4	„
Pech	67	„

Aus derselben Quelle, S. 506, stammen folgende Angaben:

Nach Letheby giebt eine Tonne Gaskohle in London 9 bis 10 Gall. (= 41 bis 45 Liter), im übrigen England 15 Gall. (= 73 Liter) Theer. 1000 Gall. (= 5,2 Tons) Londoner Theer geben:

			Durchschnitt
Ammoniakwasser	20 bis	28 Gall.	24 Gall.
Crude naphta (= Vorlauf) .	12 „	20 „	16 „
Leichtöl	4,8 „	14 „	12 „
Kreosotöl	275 „	296 „	288 „
Pech	3,2 „	4 Tons	3,6 Tons.

Nach der Rectification und Reinigung ergaben die 1000 Gall. Theer:

40 proc. Benzol . . .	3,44 Gall.	= 6,84 zu 90 Proc.
90 „ „ . . .	5,31 „	
Auflösungsnaphta . .	4,18 „	
Brennnaphta . . .	1,2 „	
Schweröl im Ganzen .	301,87 „	

A. J. Dickinson giebt als Durchschnitt von Londoner Theer für 1000 Gall.:

Naphta mit 6 Proc. Benzol . .	30 Gall.	3 Vol.-Proc.
Ammoniakwasser	30 „	3 „
Anthracen (25 proc.)	10 „	1 „
Pech	650 „	65 „
Kreosotöl, Schmieröl ꝛc. . . .	280 „	28 „

Die von Letheby und Dickinson gegebenen Zahlen weichen ziemlich stark von den folgenden ab, welche in einer Gerichtsverhandlung von fachmännischen Zeugen als das Durchschnitts-Ausbringen aus Londoner Theer eidlich bekräftigt wurden, und deren Mittheilung wir der Güte des Herrn S. B. Boulton verdanken; man wird dieselben für unbedingt zuverlässig ansehen dürfen. Die erste Spalte giebt die in der Fabrik von Burt Boulton & Haywood zu Silvertown, die zweite die in der Fabrik der Gas Light and Coke Company zu Beckton erhaltenen Resultate, nach den Fabrikbüchern; diese beiden sind weitaus die größten Theerdestillationen in England. In der ersten Spalte sind die Oele als wasserfrei angenommen und das Wasser ist dem Gaswasser zugerechnet:

	Silvertown	Beckton
Gaswasser	4,16	2,00
Rohe Naphta . . .	1,50 von 45 Proc. bei 120°	1,66 von 30 Proc. bei 120°
Leichtöl	1,16	1,62
Kreosotöl (mit Naphtalin)	14,16	15,70
Anthracenöl (Grünöl, filtrirtes) . . .	14,00	18,83
30 proc. Anthracen . .	1,80	1,90
Pech	60,00	56,29
Verlust	3,22	2,00
	100,00	100,00

Nach Watson Smith giebt der Theer in Lancashire (wo meist Cannelkohle zur Gasfabrikation gebraucht wird) im Durchschnitt auf 1000 Gallonen von 1,16 specif. Gew. = 5,3 Tons:

	Gall.	Gew.-Proc.
Ammoniakwasser von 4 Proc.	25	= 2,2
Vorlauf	28	= 2,2
Leichtöl	131	= 10,6
Schweröl	87	= 7,6
Anthracenöl	191	= 16,9
	Tons	
Pech	3,25	= 60,5

Bei der Rectification ꝛc. erhält man daraus:

Benzol (90 proc.) etwa	6	Gall.
Auflösungsnaphta	74	„
Carbolsäure	6,5	„
Anthracen (30 proc.)	0,5	Ctr.

Gleich 0,15 Ctr. (7,5 kg) reinem Anthracen.

Folgende Tabelle des Ausbringens aus einer 20 t-Blase von Watson Smith[1]) ist recht lehrreich. Der Theer (Lancashire) hatte ein specifisches Gewicht von 1,167 bei $15^1/_2$° C. Die Blase faßte 3672 Gall. = 19,125 Ctr. (engl.). Vom Destillat wurden folgende einzelne Portionen aufgefangen:

Nr.				Specif. Gew.	Bei
1	100	Gall.	Rohbenzol (Vorlauf)	0,897	10° C.
2	90	„	Ammoniakwasser mit 4 Proc. NH_3		
3	100	„	Leichtöl (incl. Carbolöl)	0,932	16° „
4	100	„	„	0,960	22° „
5	100	„	„	0,980	22° „
6	100	„	„	0,991	29° „
7	100	„	„	1,010	24° „
8	100	„	„	1,014	28° „
9	100	„	Schweröl	1,021	28° „
10	100	„	„	1,025	23° „
11	100	„	„	1,031	24° „
12	100	„	„	1,034	25° „
13	100	„	„	1,043	25° „
14	100	„	„	1,048	22° „
15	100	„	Rothes Oel	1,059	24° „
16	100	„	„ „	1,066	30° „
17	100	„	„ „	1,085	33° „

Die Fractionen 9 bis 11 gaben beim Erkalten reichliche Ausscheidungen von Naphtalin. Von Nr. 12 an setzte man zur Krystallisation für Anthracen bei Seite; doch zeigte 12 bis 14 kaum irgend welche Ausscheidungen; erst die „rothen Oele“ von Nr. 15 an gaben Anthracen, und zwar bei dreimaliger

[1]) Privatmittheilung.

Destillation 2,617 Proc. des Oeles, oder 0,35 Proc. des Theers an Roh-Anthracen (Anthracene cake; dies ist eine sehr geringe Ausbeute).

Das Gewicht des Pechs betrug 11,48 Tonnen; aus ihm konnte noch 0,556 vom Pech, oder 0,33 vom Theer, an Rohanthracen gewonnen werden.

Aus Theer von Wigan-Cannelkohle erhielt Watson Smith auf 6,2 Tonnen:

Rohbenzol (Vorlauf) . .	29	Gall., specif. Gew.	0,919
Leichtöl	100	„ „ „	1,000
„	100	„ „ „	1,019
Schweröl	220	„	
Rothes Oel	295	„	
Pech	4	Tons.	

Das Schweröl war sehr klar und setzte beim Abkühlen nur Spuren von Naphtalin ab; daneben enthielt es ein wenig Paraffin.

Derselbe erhielt aus Manchester-Theer im Ganzen:

			Preis 1870			
Angewendet:	19,125 t	Theer	25	Sh.	per	Tons
Erhalten:	11,475 t	Pech	20	„	„	„
	0,137 t	Rohanthracen	1	„	„	Pfd.
	1360 Gall.	Schweröl	1	d	„	Gall.
	30 „	rohe Carbolsäure (extra gut) .	3	Sh.	„	„
	149 „	rectificirte Auflösungsnaphta .	$1^1/_2$	„	„	„
	$55^1/_2$ „	50 proc. Benzol	$2^1/_2$	„	„	„
	90 „	Ammoniakwasser (3 proc.).				

Zur Verarbeitung wurden gebraucht:

10 t Kohlen für Theerblase, Dampf ꝛc.,
$14^1/_2$ Gall. concentrirte Schwefelsäure,
$10^1/_4$ „ 60grädige „
0,112 t Aetznatron (60 proc.),
0,1 bis 0,15 t Aetzkalk.

Nach W. Smith kommen die besten und leichtesten Theere aus kleinen Gasfabriken, welche nicht, wie die großen, auf möglichst hohe Gasausbeute ausgehen. Kleine Händler kutschiren auf dem Lande herum, kaufen solche Pöstchen Theer und Gaswasser auf und führen sie den Theerdestillationen zu.

Folgende Angaben, gesammelt von W. Smith und J. Levinstein, und mitgetheilt von Roscoe in einem öffentlichen Vortrage in der Royal Institution [1]), sind als durchaus vertrauenswürdig zu betrachten.

1 t Lancashire-Kohle (= 1016 kg) ergiebt beim Destilliren in Gasretorten durchschnittlich:

---

[1]) April 16., 1887, S. 7 des uns vom Verfasser zugesendeten Abdruckes.

	Umgerechnet auf 1000 kg
10 000 Cubikfuß Gas	= 278,5 cbm
20 bis 25 Gall. Gaswasser von $3^1/_2$° Bé.	= 9—$11^1/_4$ Liter
woraus man erhält 30 Pfund schwefelsaures Ammoniak	= 13 kg
12 Gall. Theer von 1,16 = 139,2 Pfd.	62 „
13 Centner Koks	660 „

Die 12 Gallonen oder 62 kg Theer (als Durchschnittsergebniß des Manchester- und Salford-Theers) geben (als Product von 1 t Kohle):

1,10 Pfund Benzol = 1,10 Anilin . .	= 0,499 kg
0,90 „ Toluol	0,408 „
= 0,77 Pfund Toluidin	0,349 „
zusammen = 0,623 Pfund Fuchsin .	0,282 „
oder aus 1,10 Anilin : 1,23 Anilinviolett	0,548 „
1,5 Pfund reines Phenol	0,680 „
= 1,2 Pfund Aurin	0,543 „
2,44 Pfd. Auflösungsnaphta für Kautschuk	1,106 „
= 0,12 Xylol	0,054 „
= 0,07 Xylidin	0,031 „
2,40 Pfd. schwere Naphta (Brennnaphta)	1,088 „
6,30 „ Naphtalin	2,857 „
= 5,25 α-Naphtylamin	2,381 „
= 4,75 α- und β-Naphtol	2,154 „
= 7,11 Naphtolscharlach *RRR* (aus α-Naphtylamin und β-Naphtol) .	3,225 „
oder 9,5 Naphtolgelb	4,309 „
17,0 Pfd. Kreosotöl	7,7 „
14,0 „ Schweröl	6,34 „
0,46 „ Anthracen	0,208 „
= 2,25 Pfd. 20 proc. Alizarin . .	1,02 „
69,6 Pfd. Pech	31,5 „

Nach einer Zusammenstellung der Bad. Anilin- und Sodafabrik[1]) liefern 1000 kg Steinkohle 50 kg Theer; daraus werden erhalten:

0,4 kg Benzole, daraus
0,3 „ Fuchsin oder
0,5 „ Anilinblau. Ferner
0,3 „ Anthracen, daraus
0,3 „ Alizarin oder
0,3 „ Alizarinblau. Endlich
1,0 „ Naphtalin, daraus
0,35 „ Indigo.

[1]) Prospect zur Bayerischen Landes-Gewerbe- und Industrie-Ausstellung in Nürnberg 1896; Wagner-Fischer's Jahresber. 1896, S. 390.

Folgende Statistik ist von Herrn Wilton, dem Director des großen Theerwerkes zu Beckton, aufgestellt worden, als Erzeugniß von Großbritannien im Jahre 1885 (umgerechnet auf Metersystem):

Ammoniakwasser (aus Theer)	16 350 cbm	= 1200 t (als Sulfat)
Carbolsäure (rohe)	2 721 „	
Kreosotöl	98 000 „	
Hiervon flüssiges Kreosot	49 000 „	
„ Kreosotsalz (= Rohnaphtalin) . .		56 620 t
entsprechend Reinnaphtalin . .		25 310 t
Grünes Oel	92 500 „	
Benzol und Toluol	6 800 „	
Auflösungsnaphta	2 800 „	
Reinanthracen		3 420 t
Pech		396 000 t

Gesammtmenge des destillirten Theers = 120 Millionen Gallonen, etwa = 645 000 t.

Die folgenden beiden, der Vollständigkeit wegen hier mitzutheilenden Zusammenstellungen können keine große Zuverlässigkeit beanspruchen.

Nach der Chemiker-Zeitung, 1879, S. 148, geben 11 250 Liter = 10 t Londoner Theer:

Benzol (50 proc.) . . .	12,96 Liter	=	1,1 Proc.
Auflösungsnaphta . . .	12,15 „	=	1,0 „
Brennnaphta	16,75 „	=	1,4 „
Kreosotöle	373,5 „	=	35,0 „
Anthracen (30 proc.) . .	11,25 „	=	1,0 „
Pech	5870 kg	=	58,6 „

Nach Calvert[1]) ergiebt der Theer aus:

	Leichtöl Proc.	Neutrales Schweröl Proc.	Phenol Proc.	Paraffin Proc.	Naphtalin Proc.	Pech Proc.
Boghead	12	30	3	41	—	14
Canneltohle	9	40	14	—	15	22
Newcastle-Kohle	2	12	5	—	58	23
Staffordshire-Kohle	5	35	9	—	22	29

(Diese in allen Büchern wiederholten Angaben Calvert's sind augenscheinlich falsch. Man kann wahrlich nicht Theer ohne allen Verlust destilliren — alle Zahlen gehen gerade auf 100 auf — und geradezu unsinnig ist die

[1]) Compt. rend. 49, 262.

Angabe, daß in dem Newcastler Theer nur 18 Proc. flüssige Producte auf 58 Proc. Naphtalin und 23 Proc. Pech vorkommen sollen.)

Nach Häußermann[1]) liefern 100 Thle. Theer aus deutschen Kohlen:

5	bis	8	Proc. Leichtöl,
25	„	30	„ Schweröl,
8	„	10	„ Anthracenöl,
50	„	55	„ Pech.

An Endproducten soll der Theer ergeben:

		0,6	Proc. Benzol,
		0,4	„ Toluol,
		0,5	„ höhere Homologe,
8	bis	12	„ reines Naphtalin,
5	„	6	„ Phenol,
0,25	„	0,3	„ Anthracen.

Nach G. Schultz[2]) erhielt man in einer rheinischen Fabrik aus 100 Thln. Theer:

Reines Benzol (für Anilin und Fleckwasser)	1,00 Thle.
Reines Anthracen	0,33 „
Reines Naphtalin	2,00 „
Kreosotöl	30,00 „
Pech	60,00 „
Ammoniakwasser	2 bis 10 „

Analysen von Koksofentheer sind auf S. 107 bis 113 angeführt worden.

Probiren von Theer.

Wenn man eine Theersorte in kleinerem Maßstabe auf ihr Ausbringen probiren will, so muß man eine Destillation ganz nach denselben Regeln wie im Großen vornehmen. Das Resultat derselben wird um so zuverlässiger sein, je größer der Maßstab der Probeoperation ist. Bei Anwendung von 50 Liter werden z. B. die Resultate nur annähernde sein, namentlich für Benzol und Naphta. Besser fährt man schon mit Proberetorten von 300 bis 400 Liter; noch sicherer aber, wenn man 800 bis 1000 Liter aus einer Leichtölblase (Cap. 10) destillirt. Die dabei gewonnenen Producte werden gewogen resp. gemessen und Leichtöl und Vorlauf nach den am Schlusse von Cap. 11 gegebenen Regeln auf ihr Ausbringen an Benzol und Naphta geprüft.

Wo die Probe mit gewöhnlichen Laboratoriumsapparaten vorgenommen werden muß, werden folgende Winke von Watson Smith[3]) sehr nützlich gefunden werden.

Wer Proben von Steinkohlentheer (Holztheer verhält sich ganz ähnlich) zu

[1]) Ind. der Theerfarbstoffe, S. 13. — [2]) Chem. d. Steinkohlentheers, 2. Aufl., 1, 67. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 496.

destilliren versucht hat, weiß, daß in Folge der Anwesenheit von (oft beträchtlichen Mengen) Wasser es außerordentlich schwer ist, in dem ersten Stadium des Processes ein Uebersteigen des Retorteninhaltes zu vermeiden. Zuweilen benutzt man deshalb unverhältnißmäßig große eiserne Retorten zur Probe von ganz kleinen Mengen Theer, um möglichst viel Raum zum Steigen zu lassen. Mit dem gleich zu beschreibenden Verfahren hat man aber in Owens College (Manchester) nur große Glasretorten benutzt, welche $2^1/_2$ Liter fassen, wenn sie bis etwa 2 cm unterhalb des Retortenhalses gefüllt sind, und hat sich bei Anwendung passender Vorsichtsmaßregeln keine Schwierigkeit in der Fractionirung des Theers ergeben. Folgendes sind die zu beobachtenden Hauptpunkte.

Man befreit zuerst den Theer möglichst von Wasser, indem man ihn etwa in einem großen, mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase 24 Stunden in heißem Wasser stehen läßt. Hierdurch wird der Theer dünnflüssiger, und das Wasser scheidet sich leichter ab. Der Theer setzt sich zu Boden, das Wasser bildet oben eine Schicht, die man nach dem Erkalten abgießen kann. Oft kann man sehr viel Wasser entfernen, indem man das Gefäß abwechselnd nach verschiedenen Richtungen neigt, wobei das Wasser schneller nach dem niedrigeren Punkte hin fließt als der Theer, und abgegossen werden kann, ehe letzterer dahin kommt. Bei Theeren oder Theerölen, welche leichter als Wasser sind, sammelt sich durch die Erwärmung eine Schicht Wasser unter dem Theer, den man dann einfach abgießen kann.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln ist die Ausführung der Destillation in gläsernen Retorten keine leichte Arbeit. G. Lunge und J. Schmid[1]) haben eine derartige Untersuchung mit verschiedenen Koksofentheeren ausgeführt und wir wollen dieselbe hier in ihrem praktischen Theile ausführlich wiedergeben, da die Art der Untersuchung für ähnliche Fälle von Interesse sein kann.

Die zu dieser Untersuchung angewendeten Retorten waren von Glas und tubulirt; sie hatten etwa 5 Liter Fassungsraum und wurden in einem Sand-Luftbade erhitzt. In dem Tubulus der Retorte befand sich ein doppelt durchbohrter Korkpfropfen zur Aufnahme des Thermometers und einer unten zur Capillare ausgezogenen Glasröhre. Letztere dient dazu, um das so störende Stoßen zu verhindern. Die Retorte war anfangs vermittelst eines Vorstoßes mit einem gewöhnlichen Liebig'schen Kühler verbunden, so lange, bis die überdestillirenden Oele vollkommen flüssig blieben. Als dieselben anfingen, in dem Kühler zu erstarren, d. h. bei 170 bis 180°, wurde der Kühler weggenommen, und da bei dieser Temperatur auch das letzte Wasser entwichen war, und mithin kein Stoßen mehr zu befürchten stand, so wurde auch das weitere Durchlassen von Luft unterlassen. Das letzte Wasser entwich bei 140 bis 170° mit explosionsartiger Heftigkeit.

Die Destillation von $2^1/_2$ bis 3 Liter Theer dauerte etwa acht Stunden. Es ist durchaus anzurathen, dieselbe in einem Zuge zu Ende zu führen, nicht allein, weil das Anheizen einer Retorte mit beim Erkalten bereits zähflüssig oder gar fest gewordenem Inhalte immer etwas sehr Bedenkliches ist, sondern

[1]) Chem. Ind. 1887, S. 337.

auch, weil während des Abkühlens und Anwärmens eine erhebliche Menge von Substanzen weit unter ihrem Siedepunkte übergehen.

Die Arbeit muß, wenn der Theer nicht schon von vornherein völlig entwässert war, hiermit beginnen, und ist darauf sehr großes Gewicht zu legen. Wochenlanges ruhiges Stehen, auch bei etwas höherer Temperatur, reicht durchaus nicht dazu hin; andererseits kann man nicht leicht bei 100° arbeiten, weil der Theer schon lange vorher werthvolle Bestandtheile verliert, namentlich wegen der langen Dauer der Operation. Die Entwässerung wurde daher in der Retorte selbst vollzogen, deren Hals nach oben gerichtet und dann noch mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden war, um das entweichende Benzol aufzufangen. Auf diesem Wege wurde 14 Tage lang auf etwa 60 bis 70° erwärmt und jeden Morgen vor Wiederbeginn der Operation das inzwischen oben abgeschiedene Wasser mit der Pipette entfernt. Vor der Destillation wurde das specifische Gewicht des möglichst entwässerten Theers durch Abwägen in einem corrigirten 200 ccm-Kölbchen bestimmt und das in der (vorher tarirten) Retorte Zurückbleibende den Berechnungen zu Grunde gelegt.

Die Fractionen wurden wie folgt gemacht:

1. Leichtöl bis 170°,
2. Mittelöl bis 230°,
3. Schweröl bis 270°,
4. Anthracenöl bis zum Schluß der Destillation, welche so lange fortgesetzt wurde, als überhaupt noch etwas hinüberzutreiben war, woraus es sich erklärt, daß äußerst hartes Pech im Rückstande blieb.

Diese Fractionen wurden wie folgt behandelt:

Das Leichtöl wurde zuerst mit Natronlauge von 1,1 specif. Gewicht geschüttelt und seine Volumabnahme als Phenole in Rechnung gestellt. Dann wurde mit Wasser, darauf mit concentrirter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen und dadurch der gesammte Reinigungsverlust festgestellt. Nun wurde mit eingesenktem Thermometer destillirt und bei 100 und 140° fractionirt. Das Destillat bis 140° wurde als rohes Anilinbenzol angesehen und seine Reinheit durch Nitriren mit dem gewöhnlichen Säuregemisch untersucht. Der bei 140° noch zurückbleibende Theil wurde als „schwere Naphta“ verrechnet; derselbe wird natürlich bei der Rectification noch ziemlich viel Rückstand geben, welcher zum Kreosotöl gehen muß; dafür wird aber aus dem Mittelöl etwas schwere Naphta zurückkommen, und konnte man im Kleinen diese Sache nicht weiter verfolgen. Aus demselben Grunde mußte es auch unterbleiben, das „Anilinbenzol“ weiter in Benzol, Toluol und Xylole zu zerlegen.

Aus dem Mittelöl und dem Schweröl krystallisirte Naphtalin heraus, welches durch Leinwand abfiltrirt, stark ausgepreßt und als „Rohnaphtalin“ gewogen wurde. Der Rest des Oeles (mit Anrechnung des mechanischen Preßverlustes) wurde mit Natronlauge behandelt und die Volumenverminderung wieder als „Phenole“ verrechnet.

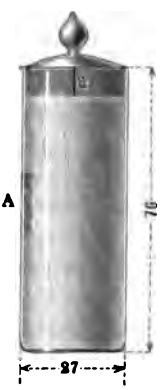
Das Anthracenöl wurde nach dem Erkalten durch Leinwand filtrirt, das Rohanthracen kalt ausgepreßt, dann auf porösen Thonplatten im Luftbade auf

33 bis 40° erwärmt und nochmals gepreßt und gewogen. Hierauf wurde dasselbe nach der modificirten Luck'schen Methode (mit Schwefelsäurereinigung) analysirt und so das Reinanthracen ermittelt. Da aber im Handel das Anthracen meist 30- bis 40procentig vorkommt, so wurde zur Berechnung des flüssigen Anthracenöls aus dem rohen Anthracenöl das dreifache Gewicht des Reinanthracens abgezogen. Im Großen würde wohl nicht so weit wie bei uns destillirt und jedenfalls ein erheblicher Theil des Oels zum Weichmachen des Pechs verwendet werden; es würde also weit weniger flüssiges Anthracenöl und weit mehr Pech als bei unseren Versuchen fallen.

Das Pech wurde auf seinen Erweichungspunkt untersucht, indem ein erbsengroßes Stückchen desselben an einem Drahte im Luftbade neben einem Thermometer erwärmt wurde (das Wasserbad reichte nicht zu), so lange, bis es beim Pressen mit den Fingern deutlich plastisch wurde. Ferner wurde darin noch der „Kohlenstoff" bestimmt, was eine der langwierigsten Operationen der ganzen Reihe war. Es wurde abwechselnd mit Benzol und Schwefelkohlenstoff im Extractionsapparate ausgekocht, was viele Tage lang dauerte, bis endlich das Lösungsmittel sich nur noch schwach färbte und auf dem Uhrglase keinen Verdunstungsrückstand mehr hinterließ. Dabei stellte es sich heraus, daß man mit größter Vorsicht verfahren muß, wenn nicht feine Kohlentheilchen durch das Filter gehen sollen, und stellte sich deshalb auch die Anwendung des sonst so bequemen Soxhlet'schen Extractionsapparates als unthunlich heraus. Es ist daher vorzuziehen, einfach mit einer größeren Menge des Extractionsmittels (wozu Kraemer bei Theer die 40fache Menge Xylol anwendet) längere Zeit am Rückflußkühler zu digeriren und dann auf dem Filter auszuwaschen.

Um das specifische Gewicht eines Theers zu bestimmen, gießt W. Smith 1 Liter des wie oben möglichst entwässerten Theers in ein tarirtes Gefäß, läßt auf 15° abkühlen und wägt. Mit einem gewöhnlichen Pyknometer würde man nicht gut operiren können, da seine Füllung kaum genau auszuführen und seine Reinigung zu umständlich wäre. G. Lunge[1]) bedient sich daher eines gewöhnlichen „Wägegläschens", in dessen Glasstopfen man einen von oben nach unten durchgehenden Kerb *a* von etwa 2 mm Breite und Tiefe einfeilt (siehe Fig. 122). Damit läßt sich die Operation vollkommen reinlich, leicht und mit größter Genauigkeit ausführen, wenn man wie bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Substanzen verfährt, indem man das Gläschen nur theilweise mit Theer füllt und dann mit Wasser auffüllt; man erreicht dann das Ziel durch eine neue Wägung. Man verfährt dabei wie folgt: Erst bestimmt man einfür allemal das Eigengewicht des Gläschens (*a*) und dessen Gewicht nach Füllung mit Wasser von 15° (*b*). Dann trocknet man es aus, gießt beliebig viel Theer hinein, etwa bis zu zwei Drittel der Höhe,

Fig. 122.



[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, S. 450.

und stellt das Glas mit abgenommenem Stopfen eine Stunde in heißes Wasser, bis alle Luftblasen aus dem dann ganz dünnen Theer entwichen sind. Nun läßt man erkalten und wägt das Glas + Theer (c). Hierauf füllt man mit Wasser auf, setzt den Stopfen auf, entfernt das aus dem Kerb der letzteren austretende Wasser, läßt in einem größeren Wassergefäß stehen, dessen Temperatur man kennt, trocknet außen ab und wägt wieder (d). Das gesuchte specifische Gewicht s ist dann:

$$s = \frac{c - a}{b + c - (a + d)}.$$

In den meisten Fällen wird schon die Bestimmung des specifischen Gewichtes des möglichst entwässerten Theers zur Beurtheilung seiner Qualität ausreichen. Nach H. Köhler[1]) hängt dasselbe ab von dem Gehalt des Theers an freiem Kohlenstoff, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Herkunft des Theers	Specif. Gewicht	Freier Kohlenstoff
Heidelberg	1,220	23,75 Proc.
Darmstadt	1,205	20,93 „
Baden-Baden	1,195	19,92 „
Bockenheim	1,190	18,24 „
Frankfurt (Ost)	1,180	15,70 „
Bamberg	1,175	15,15 „
Neustadt a. H.	1,172	15,07 „
Cannstadt	1,164	14,05 „
Rottweil (Pulverfabrik)	1,161	14,00 „
Karlsruhe	1,155	13,50 „
Ulm	1,150	12,44 „
Heilbronn (Zuckerfabrik)	1,150	12,42 „
Oos (Bahnhof)	1,115	5,00 „

Die Bestimmung des freien Kohlenstoffs eines Theers ist wichtig in mehrfacher Hinsicht und gestattet zum Voraus schon sichere Schlüsse. G. Kraemer bestimmt denselben durch Extraction mit der 40fachen Menge Xylol; rascher kommt man zum Ziel, wenn man 10 g Theer mit einem Gemisch von je 25 ccm Eisessig und Toluol erhitzt, die Flüssigkeit auf zwei in einander geschobene und gegen einander abtarirte Filter bringt und darauf so lange mit kochendem Benzol auswäscht, bis dies ungefärbt abläuft. Nach dem Trocknen nimmt man beide Filter, wovon das eine als Tara dient, aus einander und wägt. Je mehr freien Kohlenstoff ein Theer enthält, um so zähflüssiger ist er natürlich, und um so leichter wird er bei der Destillation Neigung zum Uebersteigen zeigen.

Bis zu einem gewissen Grade gestattet die Kenntniß des Gehaltes eines Theers an freiem Kohlenstoff die Beurtheilung seines Verarbeitungswerthes.

[1]) Dingl. Journ. 270, 233; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 677.

Es ist im Allgemeinen richtig, daß Theere von geringem Kohlengehalte, also auch geringem specifischem Gewichte, reicher an Benzol und leichten Kohlenwasserstoffen sind, als solche von hohem Gehalt an freiem Kohlenstoff. Aber dieser Satz ist nur bis zu einer gewissen Grenze zulässig, die schon unterhalb der „Kohlezahl" für einen normalen Gastheer (15 bis 17 Proc.) liegt. Darüber hinaus können Theere von ganz gleicher „Kohlezahl" entweder mehr Anthracen und schwere, oder mehr Benzol und leichte Kohlenwasserstoffe liefern, wahrscheinlich je nach der Art ihrer Erzeugung oder der Natur der angewandten Kohle. Steigt jedoch die „Kohlezahl" um ein Beträchtliches über die normale, so ist unter allen Umständen auf eine schlechte Ausbeute an werthvollen Producten, sowohl hoch- als niedrigsiedenden, zu rechnen; dagegen wird die Ausbeute an Pech, dem geringwerthigsten Nebenproducte der Theerdestillation, um so größer. Da aber das Pech den Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers ausmacht, so kann man wohl mit einigem Recht behaupten, daß das Pechrendement eines Theers gewissermaßen dessen Verarbeitungswerth bestimmt.

Unter der Voraussetzung, daß man den Gehalt eines Pechs von gewünschtem Härtegrad an freiem Kohlenstoff kennt, läßt sich die Pechausbeute aus der „Kohlezahl" des zu verarbeitenden Theers mit ziemlicher Sicherheit bestimmen. Ist K der Gehalt des Pechs an freiem Kohlenstoff und k die „Kohlezahl" des betreffenden Theers, so ergiebt sich die Pechausbeute aus der Gleichung:

$$K : 100 = k : x.$$

Gutes, mittelhartes Pech, wie es wohl die meisten unserer Theerdestillationen durchschnittlich erzeugen, enthält etwa 28 Proc. freien Kohlenstoff. Nehmen wir die aus oben stehender Tabelle sich ergebende Durchschnittskohlezahl von etwa 16 Proc. als normal an, so ergiebt sich für ein Pech mit einem Gehalt von 28 Proc. an freiem Kohlenstoff für normale Theere die Ausbeute:

$$X = (100 \times 16) : 28 = 57 \text{ Proc.},$$

was mit der thatsächlichen Ausbeute aus Gastheeren genügend übereinstimmt.

Sechstes Capitel.

Pech.

Es ist im vorigen Capitel erwähnt worden, daß man je nach der Art der Destillation des Theers einen mehr oder weniger consistenten Rückstand bekommt. Wird nur das Leichtöl abdestillirt, also so lange, bis das specifische Gewicht des Destillates dem des Wassers gerade gleichkommt, so erhält man eine sehr dickflüssige Masse, welche man in Frankreich „brai liquide“ nennt, und in England zuweilen als „asphalt“ bezeichnet. Es ist jetzt aber kaum noch üblich, in dieser Weise zu arbeiten; was die Fabriken (auch die englischen) Asphalt nennen, besteht aus einer künstlichen Mischung von gewöhnlichem Pech mit Kreosotöl, meist noch gemengt mit Sand u. dergl.

Wenn man noch weitere 10 Proc. abdestillirt, ist der Rückstand „weiches Pech“; dann kommt mäßig hartes Pech, und hartes Pech erhält man, wenn man den Proceß so weit führt, als dies überhaupt in schmiedeeisernen Blasen angeht (S. 350). Eine andere, aber nicht immer zutreffende Regel ist folgende:

Man erhält weiches Pech, wenn man die Destillation vor dem Abtreiben des Anthracens unterbricht, etwa wenn das specifische Gewicht des Destillates 1,090 beträgt; hartes Pech, wenn man bis zum specif. Gew. 1,120 der Oele geht; dazwischen mittelhartes Pech.

Wenn der „Asphalt“ nur durch Abdestilliren des Leichtöls erhalten worden ist, so enthält er natürlich alle Bestandtheile des Kreosotöls, also Naphtalin, Phenole u. s. w., sowie auch alle höher siedenden Körper.

Eigentliches „Pech“ enthält stets die wenigst flüchtigen Bestandtheile des Theers, wie Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Pyren ꝛc., zugleich mit einigen sehr wenig genau bekannten Körpern, wie Bitumen ꝛc., und mit freiem Kohlenstoff, oder vielleicht nur Kohlen- oder Koksstaub in außerordentlich fein vertheiltem Zustande. Die größte Menge desselben ist durch Zersetzung der Destillationsproducte der Steinkohle an den heißen Retortenwänden entstanden (vergl. S. 233). Der Werth des Theers wird bedeutend verringert, wenn viel „freier Kohlenstoff“ vorhanden ist, worin Kohlen- und Koksstaub stets inbegriffen sind (S. 398).

Behrens[1]) erhielt durch Digeriren von Pech, aus dem die Oele bis zum specif. Gew. 1,120 entfernt waren, mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, wieder

[1]) Dingl. Journ. 208, 369.

mit kochendem Benzol und kochendem Alkohol (also durch die sonst zur Isolirung des „freien Kohlenstoffs“ angewendete Behandlung) 23,54 Proc. eines schwarzen Pulvers, welches 90,836 C, 3,058 H und 0,398 Asche enthielt; bei etwas verschiedener Behandlung zeigte der Rückstand 91,921 C, 3,157 H und 0,872 Asche, also ganz ähnlich der Anthracitkohle von Südwales (vergl. unten Heußer's Patent).

Nach Habets[1]) besteht gutes Hartpech aus 75,32 Proc. Kohlenstoff, 8,9 Proc. Wasserstoff, 16,06 Proc. Sauerstoff, 0,43 Proc. Asche, und hat ein specifisches Gewicht von 1,275 bis 1,286.

Hartes Pech zertheilt sich leicht in Schollen, welche selbst in der Sonnenhitze nicht erweichen und stets, auch im Sommer, lose verladen werden können, sowohl in Eisenbahnwagen als in Schiffen; mittelweiches Pech kann man noch in Eisenbahnwagen lose verladen, aber nicht in Schiffen, wo es wenigstens bei wärmerem Wetter zu einer Masse zusammenbacken würde; daher können die englischen Fabriken nur hartes Pech über See verschicken, und auch die französischen machen dies im Sommer vorzugsweise. Weiches Pech kann man überhaupt nur in Fässern verladen, und läßt es gewöhnlich gleich aus der Theerblase in diese laufen.

Nach Alkali-Report 1893, S. 114 werden 95 Proc. alles in England erzeugten Pechs als „mittelhartes“ hergestellt, indem man auf Hartpech destillirt und dieses durch Zusatz von Schweröl wieder weich macht; 3 bis 4 Proc. werden als Weichpech und nur 1 bis 2 Proc. als Hartpech verkauft.

Die Briquettesfabrikanten, namentlich in Belgien, ziehen das weiche Pech weitaus dem harten vor, und daher sind die deutschen Fabrikanten gezwungen, wenigstens mittelweiches Pech zu machen. Uebrigens richtet sich die Qualität des Pechs, wie es zur Briquettesfabrikation verwendet wird, nach unseren Erfahrungen sehr nach der Jahreszeit. Fabriken, die in den Wintermonaten Weichpech verlangen, können solches im Sommer nicht gebrauchen und fordern eine mittelharte Sorte, manchmal sogar geradezu Hartpech.

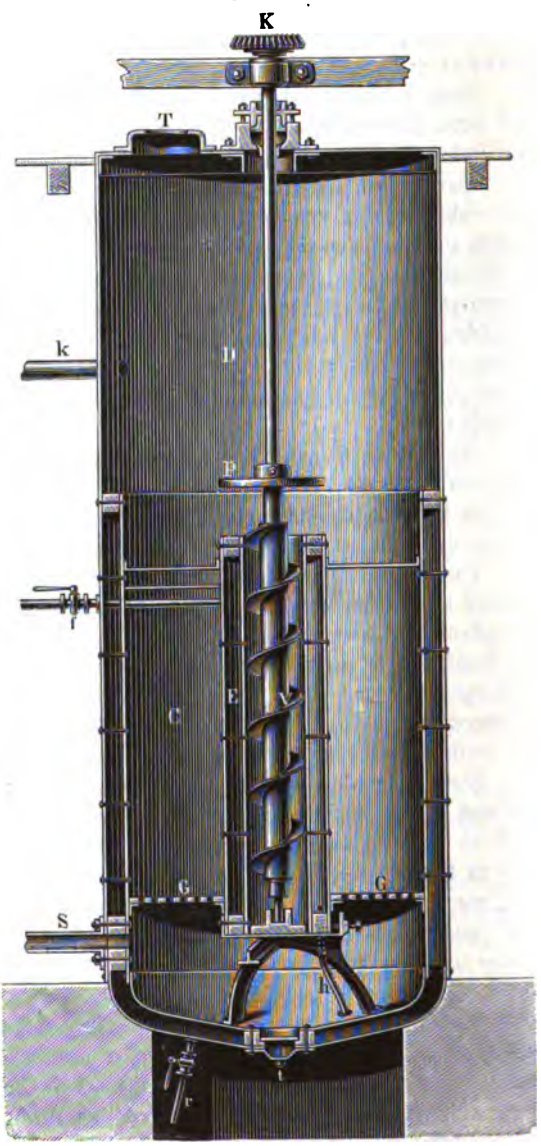
Wenn man nicht schon in den Theerblasen selbst oder in der Pechkammer das noch flüssige, harte Pech durch Einpumpen von Oelen weicher machen kann, so ist die letztere Operation complicirter. Wo man also gezwungen ist, hartes Pech zu kaufen, aber dasselbe zur Briquettesfabrikation durchaus weicher haben muß, wendet man specielle Mittel an, um das harte Pech weich zu machen oder „wiederzubeleben“. Ein dafür passender Apparat, welcher an den Kohlengruben von Blanzy fungirt, sei nach Payen's Précis de Chimie industrielle 1878, t. II, p. 949, beschrieben.

In Fig. 123 (a. f. S.) bedeutet *C* einen stehenden, mit Dampfmantel versehenen Kessel von 1,80 m Durchmesser und 2,80 m Höhe von ungefähr 9 cbm Inhalt. In der Mitte rotirt eine endlose Schraube *V*, umgeben von einem ringförmigen Mantel *E*, der durch den durch *f* eintretenden und bei *h* in den äußeren Dampfmantel austretenden Dampf erhitzt wird; durch *r* läuft das Condensationswasser fort. Unten befindet sich der ringförmige Rost *G G*

[1]) Citirt von Gurlt, Steinkohlenbriquettes, S. 23.

aus gelochtem Eisenblech zur Zurückhaltung grober Stücke, das Rohr *S* zum Abfließen des wiederbelebten Pechs, und ein Reinigungsverschluß *t*. Der Kessel *C* wird überragt von einer eisenblechenen Kammer *D*, gleichen Inhalts zur Aufnahme des bei der Operation entstehenden Schaumes. Hier befindet sich das Mannloch *T* und eine Stopfbüchse, durch welche die Welle der Schraube *V* Führung erhält. Man arbeitet in folgender Weise. Eine gewisse Menge Theer, Schweröl ꝛc. wird durch das Rohr *k* in den Apparat eingelassen; man erhitzt durch Dampf auf 150°, läßt die Schraube umgehen und setzt nach und nach das wiederzubelebende Pech durch das Mannloch *T* zu. Der Zusatz von Theer und Pech wird fortgesetzt, bis der Kessel ungefähr neun Tonnen Substanz enthält. Das Blech *P* verhindert, daß das durch *T* eingeworfene Pech auf die Schraube fällt; dieses schmilzt bald in dem heißen Theer; die Mischung passirt das Sieb *G*, wird durch die Schraube *V* gehoben und oben wieder ausgestoßen. Nach acht Stunden ist Alles geschmolzen und homogen; man öffnet nun den Ablaßhahn und läßt das wiederbelebte Pech in die Kühlgefäße ab, worauf die Operation sofort wieder von Neuem anfangen kann.

Fig. 123.



Zur „Wiederbelebung“ nimmt man entweder Schweröl, oder Naphtalin, oder Theer, welcher nur des leichten Oeles beraubt ist (Asphalt). Ueber das geeignetste Mittel zur Wiederbelebung des Pechs geben die später zu erwähnenden Versuche zu Blanzy Aufschluß.

Als Reductionsmittel in chemischen Processen (zur Sodaschmelze, zur Schwefelbaryumfabrikation u. s. f.) ist das Theerpech ganz ausgezeichnet, weil es fast ganz aschen-, schwefel- und stickstofffrei ist; meist ist es jedoch zu theuer für diesen Zweck. Hingegen findet es als Reductionsmittel ziemlich ausgebreitete Verwendung in der Ultramarinfabrikation und soll sich auch nach einem englischen Patent (5. October 1872) von Payne und Clarke sehr gut zur Cementstahlfabrikation eignen. Man bettet die zu stählenden Artikel mit dem Pechpulver in eiserne Kästen ein und setzt sie einer mäßigen Hitze aus. Die Verbindung des Pechkohlenstoffs mit dem Eisen soll in viel kürzerer Zeit zu Stande kommen, als bei irgend einer anderen Kohlenstoffart.

Die Hauptverwendung des Theerpechs ist die zur Fabrikation von Briquettes (Kohlenziegeln, Péras, Patent fuel) aus Kleinkohle oder Kokspulver (coke aggloméré). Da eine Beschreibung dieser Industrie den Rahmen dieses Werkes überschreiten würde, so sei hierfür in erster Linie auf das dieser Sammlung angehörige Werk von F. Fischer über Brennstoffe verwiesen; ferner auf die betreffenden Artikel in Payen's Technischer Chemie, in Stohmann-Kerl's Encyklopädie ꝛc. Auch giebt es hierüber Specialwerke, wie das von G. Franquoy: Die Fabrikation der künstlichen Brennstoffe, deutsch bearbeitet von Th. Oppler. Eine kurze Uebersicht des neuesten Standes dieser Industrie giebt A. Gurlt, Die Bereitung der Steinkohlenbriquettes (Braunschweig, 1880) und Jünemann, Die Briquettesindustrie (Hartleben's Verlag). Ausführlich behandelt den Gegenstand E. Preissig in seiner Schrift „Die Preßkohlen-Industrie“ (Freiberg i. S. 1887), welcher der größte Theil der folgenden Mittheilungen entnommen ist.

Es scheint, daß man diese Industrie Ferrand und Marsais verdankt, welche 1832 ein französisches Patent zur Anwendung von Steinkohlentheer für diesen Zweck erhielten. Seit 1842 wendete Marsais weiches Pech an und gründete in demselben Jahre die Fabrik zu Bérard bei St. Etienne. Hartes Pech wurde 1843 in England von Wyland verwendet, seit 1854 auch in Frankreich. Die bei St. Etienne fabricirten Briquettes wurden unter dem Namen „péras“ verkauft.

Die Fabrikation von Kohlenziegeln bietet eine naturgemäße Verwendung für die großen Mengen von Kohlenklein, welches von den meisten Kohlengruben erhalten wird und nur zu äußerst geringem Preise oder auch gar nicht verkäuflich ist. Mit Recht wird darauf aufmerksam gemacht, daß das namentlich in Deutschland früher noch vorhandene Haupthinderniß der Verwerthung der ungeheuren Massen von an den Gruben abfallendem Kohlenklein, nämlich die Kosten des als Bindemittel benutzten Theerpechs, neuerdings kaum mehr besteht, seitdem eine neue Gewinnungsquelle von Steinkohlentheer, und mithin von Pech, bei der Kokerei aufgeschlossen ist (vergl. S. 65 bis 115 dieses Werkes).

Die Verbindung dieser beiden Industrien, nämlich der Steinkohlenförderung und der Kokerei mit Gewinnung von Nebenproducten, wird sicher gerade durch die Verwerthung des Pechs zur Briquettirung des Kohlenabfalls eine sehr rationelle werden.

Merkwürdiger Weise hat sich diese Industrie anfänglich hauptsächlich in Frankreich und Belgien entwickelt, viel weniger in England und Deutschland, obwohl hier ungeheure Mengen von Rohmaterial zur Verfügung stehen, z. B. in Westphalen. Seit dem Aufblühen der Koksindustrie mit Gewinnung der Nebenproducte haben sich diese Verhältnisse allerdings geändert. Nach Preißig (S. 12) bestehen jetzt in Frankreich 50 bis 60 Fabriken, von denen einige 100 000 bis 220 000 Tonnen Briquettes erzeugen; insgesammt kann die gegenwärtige Gesammtproduction von Frankreich auf 1,2 bis 1,5 Mill. Tonnen pro Jahr geschätzt werden. Der größte Theil des Verbrauches fällt auf Dampfschiffe und Locomotiven. In Belgien bestehen jetzt circa 20 Fabriken, welche jährlich 1 Million Tonnen produciren; eine einzige Fabrik (zu Couillet) liefert 360 000 Tonnen. Die Niederlande haben eine Fabrik; England und Schottland mehrere (die größten in Südwales) mit einer Jahresproduction von 1 Mill. Tonnen, wovon 850 000 Tonnen exportirt werden. Auch in Spanien und Rußland hat sich die Zahl der Fabriken vermehrt. In Deutschland bestehen die meisten Fabriken, etwa 20 im Ruhrrevier (wo 1892 täglich etwa 2000 Tonnen, also jährlich etwa 600 000 Tonnen Briquettes hergestellt werden) und den Rheinlanden; man rechnet hier den täglichen Verbrauch an Pech auf 150 Tonnen, zu dessen Erzeugung 300 Tonnen Steinkohlentheer erforderlich sind [1]). Oesterreich-Ungarn hat fünf Fabriken mit einer Production von 50 000 Tonnen. Insgesammt schätzt Preißig die gegenwärtige Jahresproduction an Steinkohlenbriquettes in Europa auf mindestens 3,5 Mill. Tonnen, in 120 bis 130 Fabriken. Aus Amerika führt er zwei große Fabriken mit zusammen 132 000 Tonnen Production an; andere in China, Indien und Neuschottland.

Der Verkaufspreis der Briquettes stellt sich meist dem der Stückkohle gleich; in England und Rußland noch höher.

Man stellt die Briquettes meist in prismatischen Formen, zuweilen auch in Form von Cylindern, Kugeln 2c. und namentlich recht vortheilhaft als durchlochte Ziegel her, im Gewichte von 15 kg bis herab zu 50 g; das specifische Gewicht schwankt von 1,10 bis 1,40.

Gute Briquettes sollen nicht über 10 kg schwer sein und die Festigkeit natürlicher Kohlen besitzen, wozu es nöthig ist, daß der Pechzusatz mindestens 5 Proc., bei nicht sehr starkem Drucke 8 bis 9 Proc. beträgt. Ihr Aschengehalt soll für Eisenbahnen nur 6,5 bis 7,5 Proc. betragen; bei Seedampfern ist bis 10 Proc. Asche gestattet. Ihre Form ist gewöhnlich parallelepipedisch, so daß sie sich im Schiffsraume gut stauen. Ihr Verlust durch Transportzerkleinerung ist sehr gering, nur 1 bis 2 Proc. gegenüber 30 bis 50 Proc. bei Steinkohlen. Sie sollen im Feuer nicht zerfallen. Gute Briquettes haben einen um 10 Proc. höheren Heizwerth als gute Steinkohlen; sie machen viel

[1]) Glückauf 1892, Nr. 4.

weniger Schmutz, und wenn mit Hartpech fabricirt, viel weniger Rauch als die meisten Steinkohlen.

Der Heizwerth der Briquettes kann an sich nicht erheblich höher als der der angewendeten Rohkohle sein, ist es aber in der Praxis oft dadurch, daß die letztere zum Zwecke der Briquettirung vorher gereinigt wird, und daß die Briquettes besser verbrennen, weil sie leichter entzündlich sind, im Feuer nicht backen (wenn aus magerem Grus bereitet) und schichtweise von außen nach innen abbrennen. Die mit Hartpech dargestellten Briquettes geben nach den auf der kaiserlichen Werft zu Wilhelmshaven 1874 bis 1886 durchgeführten Heizversuchen weniger schwarzen Rauch als die betreffenden Rohkohlen.

Nach Preißig (S. 81 u. f.) stehe die Frage, ob Hartpech oder Weichpech sich besser zur Briquettesfabrikation eigne, folgendermaßen. Die mit Hartpech bereiteten Briquettes sind ein vollkommeneres Fabrikat (vergl. oben) und dabei entfällt auch die Einrichtung zum Weichmachen des Pechs. Andererseits besitzt das Hartpech den Nachtheil, daß man es zur Mengung mit der Kohle zerkleinern und bei der Mischung eine höhere Temperatur anwenden muß, sowie den der schädlichen Einwirkung des Pechstaubes auf die Augen der Arbeiter. Trotzdem müsse man es als das zweckmäßigere Bindemittel ansehen, und habe es deshalb nach und nach alle übrigen in den Hintergrund gedrängt.

Nach unseren Erfahrungen läßt sich diese Frage überhaupt nicht ohne Weiteres entscheiden. Wir haben schon angeführt, daß sich die Qualität des Briquettpechs zunächst nach der Jahreszeit richtet. Von ganz besonderem Einflusse ist aber namentlich die Temperatur und der Druck, bei denen die Mischung bezw. Pressung erfolgt. Die gewöhnliche Prüfung des Pechs auf Bindekraft wird in den Briquettesfabriken derart vorgenommen, daß man die aus der Presse kommenden, noch sehr heißen Briquettes entweder durch Handdruck auf Widerstandsfähigkeit prüft, oder aus einer Höhe von etwa 2 bis 3 m auf harten Boden (Pflaster) fallen läßt. Es ist ohne Weiteres einleuchtend, daß diese Art der Prüfung keineswegs einwandsfrei ist; sie hat schon zu vielen Streitigkeiten Veranlassung gegeben und wir können nur rathen, daß alle Theerdestillateure gemeinsam Stellung dagegen nehmen.

Ist es schon an und für sich ein Unding, die Briquettes, bei denen es doch lediglich auf Festigkeit in kaltem Zustande ankommt, heiß zu prüfen, so ist dieses Verfahren im Besonderen für die Beurtheilung der Bindekraft des Pechs durchaus zu verwerfen. Zweifellos wird ein mittelweiches Pech, das bei 50 bis 55° erweicht, Briquettes liefern, welche beim Verlassen der Presse (bei etwa 75° C.) nicht so große Festigkeit besitzen, als solche aus Pech vom Erweichungspunkt 70 bis 75°, weil ersteres bei dieser Temperatur noch zu flüssig ist, um die Kohletheilchen fest zu binden. Dagegen zeigen Briquettes, welche Mittelweichpech als Bindemittel besitzen, in der Kälte eine viel größere Widerstandsfähigkeit als solche mit Hartpech.

Andererseits sind aber auch die Höhe des Druckes und die Geschwindigkeit des Schlages von wesentlichem Einflusse auf die Haltbarkeit der Briquettes. Ist der Druck zu gering, so leidet die Festigkeit des Preßsteines; ist die Geschwindigkeit des Schlages zu groß, so hat die im Kohlengemisch vorhandene

Luft nicht Zeit zum Entweichen und es bilden sich einzelne, äußerst dünne Luftschichten, welche die Adhäsion der Kohletheilchen verhindern. Sehr wesentlich hängt der Pechverbrauch (und somit die angebliche Bindekraft) von der Natur der Kohle ab, welche im einzelnen Falle gar nicht so genau festgestellt werden kann. Eine sehr magere Kohle wird naturgemäß einen höheren Pechzusatz beanspruchen als fettere, eine trockene Kohle wird bessere Bindefähigkeit zeigen als eine feuchte, bei welcher der beim Mischen in der Wärme entwickelte Wasserdampf die conglomerirende Kraft des Pechs beeinträchtigt, ꝛc.

Nach Versuchen, die man in den großen Werken von Blanzy [1]) angestellt hat, ist es auch nicht gleichgültig, durch welchen Zusatz man das Hartpech wiederbelebt, d. h. weich macht. Neben schweren Steinkohlentheerölen verwendet man dazu Rohnaphtalin und destillirten Theer, d. h. solchen, welchem die leichten Oele durch Destillation entzogen worden sind. Durch einen Zusatz von Schweröl wird die verkittende Kraft des Pechs nicht alterirt und dies nur flüssiger gemacht; Naphtalin vermehrt die Agglomerationskraft, veranlaßt aber ein Erstarren bei zu niedriger Temperatur. Auch soll es, nach Mittheilungen eines Fachmannes, durch Verflüchtigung in den Mischapparaten die Arbeiter so stark belästigen, daß sie den Zusatz bald herausbekommen und sich weigern, mit derartigem Pech zu arbeiten. Am besten eignet sich nach den Versuchen in Blanzy destillirter Theer, von welchem auf 100 Thle. Hartpech 10 bis 20 Thle. verbraucht werden.

Preißig berechnet (S. 83 bis 84), daß es in Deutschland keineswegs unthunlich sei, sämmtlichen Theer, der sich bei der Kokerei gewinnen lasse, zur Briquettesfabrikation zu verwerthen. Wenn alle Kokereien im preußischen Staate sich auf Gewinnung der Nebenproducte einrichteten, so würde dies jährlich circa 200 000 Tonnen Theer oder etwa 100 000 Tonnen Pech entsprechen, und würde der Preis des Hartpechs 16 bis 20 Mark pro Tonne nicht übersteigen. Dies würde bei 6 Proc. Zusatz erst 1,7 Mill. Tonnen Briquettes oder 3,25 Proc. der preußischen Steinkohlenförderung entsprechen, während dieses Procentverhältniß in Frankreich schon jetzt 6 bis 7, in Belgien 4 bis 5 Proc. steht.

Ein sehr wichtiger Vortheil der Briquettesfeuerung ist der, daß der Heizer genau weiß, wie viel Ziegel er in bestimmten Zeiträumen in den Ofen legen muß, um einen bestimmten Hitzegrad herauszubekommen; auch kann der Aufseher durch einen Blick auf den Ziegelhaufen neben dem Ofen sich sofort davon überzeugen, ob die richtige Menge verfeuert worden ist.

Die folgenden Angaben über Briquettesfabrikation, speciell mit Rücksicht auf die westphälische Steinkohle, sind enthalten in der preisgekrönten Schrift von Berg (Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen, 1880, S. 148). Es sei zur Orientirung über den Gegenstand aus jener Schrift folgender Auszug (nach Chemische Industrie, 1880, S. 365) gegeben.

Für die allgemeine Brauchbarkeit der Briquettes ist wesentlich, daß ihr Aschengehalt den der verwandten Kohlen nicht übersteige, und daß sie genügende

[1]) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1878, S. 281; Kerpely, Fortschr. d. Eisenhüttentechnik 1878, S. 94.

Transportfestigkeit besitzen. Unter den verschiedenen Methoden zur Briquettirung hat sich das Verfahren von Baroulier, bei welchem dem Kohlenklein backfähige Fettkohle zugesetzt, das Gemisch gepreßt und dann in besonderen Gefäßen erhitzt wurde, nicht bewährt. Es ist theuer und liefert kein transportfähiges Product. Als künstliche Bindemittel wurden vorgeschlagen Fette, vegetabilische und animalische Oele, seifige Materien, gelatinöse Stoffe, wie Leim, schleimige Decocte von ganzen Pflanzen oder Wurzeln, harzige Körper, neuerdings auch Magnesiacement, Carragheenmoos und Holzcellulose. Allgemeine Verwendung finden zur Zeit noch die Destillationsproducte der Steinkohlen, wie Theer, weiches und hartes Pech. Das erstere (weiche) Pech, besonders in Frankreich gebraucht, wird im flüssigen Zustande in geeigneten Schmelzkesseln den Kohlen beigemengt; das letztere (harte), in Belgien gebräuchliche [1]), wird pulverförmig mit Kohlen gemischt und die erhaltene Masse dann mit auf 300° überhitztem Dampf bis zur Erweichung gebracht. Auch durch directes Feuer wird das Gemenge erhitzt, und zwar entweder wie in dem Chanselle'schen Apparat in einem mit horizontalem Rührwerke versehenen Herde, oder nach Biétrix in einem rotirenden Tellerherd mit verticalem Rührwerk. Es sollen nach diesem Verfahren $4^1/_2$ Proc. Bindemittel genügen. Da die zur Briquettesbereitung verwendete Kohle möglichst rein sein muß, so bedarf sie in der Regel einer nassen Aufbereitung, und zur Verminderung der Feuchtigkeit, die beim Pressen schädlich sein würde, einer Zumischung von trockenem Kohlenstaub.

Die bisher verwendeten Preßmaschinen zerfallen in solche mit offenen und in solche mit geschlossenen Formen, und bei den ersteren sind wieder zu unterscheiden Maschinen mit directer und mit indirecter Pressung. Von den direct pressenden ist die Maschine von Mazaline verbreiteter. Es drückt bei ihr der aufgehende Kolben des Dampfcylinders vermittelst eines einarmigen Hebels den Preßstempel von unten in die Formen, die sich in einem durch Sperrkegel in Umdrehung versetzten Tisch befinden; die fertigen Ziegel werden durch die über eine schiefe Ebene laufenden Preßstempel ausgedrückt. Der Sperrkegelmechanismus ist häufig Brüchen unterworfen. Von den indirect pressenden Maschinen wäre zunächst die von Middleton und Detombay zu erwähnen; sie preßt von oben vermittelst eines Kniehebels, dessen Druck durch ein aufgelegtes Gewicht begrenzt wird; durch einen zweiten Kniehebel wird das Briquette ausgepreßt. Auch hier wird die Plattform durch Sperrkegel in Drehung versetzt. Bei der ähnlich construirten Maschine von Hanrez preßt der mit zwei ungleichen Armen versehene Hebel zugleich von oben und unten. Der Druck wird von einem hydraulischen Kolben begrenzt; zum Ausdrücken dient eine schiefe Ebene, zur Drehung des Formtisches ein Sperrkegel. Bei der Maschine von Durand und Marais wird der Stempel durch eine unrunde Scheibe in die liegende Preßform eingedrückt; durch eine zweite ähnliche Scheibe wird nach erfolgtem Drucke die Verschlußplatte der Form abgehoben und das Briquette ausgestoßen. Die Maschine eignet sich namentlich für kleinere Pro-

[1]) Nach anderweitig erhaltener Auskunft wird umgekehrt in Frankreich viel hartes, in Belgien aber meist weiches Pech gebraucht. Mit weichem Pech fabricirte Briquettes brennen mit Rauch, die mit hartem Pech gemachten ohne Rauch. G. L.

duction. Bei der hierher gehörenden Maschine von Biétrix erfolgt die Pressung durch einen sehr ungleicharmigen Winkelhebel, dessen Drehaxe, gegen einen hydraulischen Kolben gestützt, bei der Ueberschreitung des Maximaldruckes ausweichen kann; durch einen zweiten Hebel wird das Briquette ausgedrückt. Der die Formen tragende Tisch wird durch einen Excenter in Drehung versetzt, und zwar ist die Einrichtung der Art, daß Brüche durch etwa unrichtige Stellung des Tisches ziemlich vermieden werden.

Bei den Maschinen mit offenen Formen wird die Pressung durch die Reibung der eingefüllten Masse an den Wänden der sich nach vorn verjüngenden Form erzielt. Sie beanspruchen deswegen zwar einen größeren Kraftaufwand als die zuvor beschriebenen, sind aber leistungsfähiger als diese; sie finden zur Zeit ausschließlich Anwendung zur Verarbeitung der Kohle mit weichem Pech. Bei der verbreitetsten Maschine der Art, der Evrard'schen, sind die röhrenförmigen Preßformen radial in einem Kreise angeordnet, so daß der auf der verticalen Betriebswelle sitzende Excenter die Preßkolben abwechselnd in die Formen eindrücken und herausziehen kann. Beim Rückgange des Stempels wird jedesmal von Neuem in die Form Preßmasse eingeführt, die sich beim Vorgehen gegen die schon vorhandene Masse anpreßt und diese zugleich aus dem offenen Ende der Form ausdrückt. Bei der Maschine von Bouriez wird der Kolben durch eine Kurbelstange in die Formen eingepreßt, und zwar schneller, als bei der vorgenannten Maschine, wodurch erzielt wird, daß der austretende Strang sich leicht in Scheiben theilen läßt. Mit dieser Maschine ist auch das Gemisch mit hartem Pech zu verarbeiten. Unter den Maschinen mit hydraulischer Pressung werden die von Revollier und Mazeline besprochen. Berg hält unter den in Westphalen bestehenden Verhältnissen die Fabrikation von Pechbriquettes für unrentabel, und empfiehlt eher Carragheenmoos, dessen Kosten pro Centner Kohlenziegel sich auf drei Pfennige belaufen; bei einer Production von 60 Tonnen erreichen die Herstellungskosten sechs Pfennige.

Neuere Constructionen von Briquettespressen sind von Watin, Dupuy fils, sowie Bouriez gegeben worden. Man findet diese sämmtlichen ausführlich beschrieben in Muspratt-Stohmann's Encyklopädischem Handbuch der techn. Chem., 4. Aufl., 4. Bd., S. 568 u. f. Nach A. Busse[1]) geschieht die Herstellung kleinstückiger Briquettes, die sich besonders für den Hausbrand eignen, mit besonderem Vortheil auf großen, starken, von demselben verbesserten Pressen, die vier oder auch sechs Briquettes à 1 kg schwer auf einmal bei jedem Hub fertigen und direct auf einen Eisenbahnwagen schieben. Jedes Briquett wird in einer Form für sich ganz sauber, glatt und fest unter sehr bedeutendem Drucke gepreßt. Mit einer so eingerichteten Maschine können 3000 bis 4500 Stück à 1 kg schwer pro Stunde ohne Anstand gemacht werden.

Die Kohlen kommen direct vom Eisenbahnwagen mit maschineller Einrichtung in die Fabrik und bei günstigen Verhältnissen und Einrichtungen kommen dieselben Kohlen nach kaum $^1/_2$ Stunde schon als fertige Briquettes auf die Eisenbahnwagen zum Versand. Gewöhnlich werden die Eisenbahnwagen

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Maschinenind. 1898, S. 199.

des Morgens mit Kohlen beladen an die Fabrik geführt und werden Mittags bereits beladen mit Briquettes wieder abgeholt. Es dürften wohl wenige Fabriken existiren, die einen so schnellen Umsatz gestatten und daher so günstig arbeiten.

Eine Maschine zur Herstellung von eiförmigen Briquettes ist von Zimmermann, Hanrez u. Co. construirt, und von Fouquemberg verbessert worden. Ihrer handlichen Form wegen eignen sich die auf ihr hergestellten Briquettes hauptsächlich für Küchenherde und Regulirösen.

Mittheilungen über die Fabrikation von Preßkohlen mit Pech als Bindemittel macht E. Schenk zu Schweinsberg [1]). Bemerkenswerth daraus ist, daß der Druck bei kleinen, unter 5 kg schweren Briquettes 50 bis 100 kg auf 1 qcm, bei größeren von 100 bis 200 kg betragen muß. Eine ausführliche Arbeit über die Fabrikation der Briquettes nach dem neuesten Standpunkte dieser Industrie findet sich in Rothwell's Mineralindustrie, auf welche verwiesen werden muß.

Von neueren Patenten über Briquettesfabrikation wollen wir anführen:

E. F. Treddar (D. R.-P. Nr. 16017); G. H. Lenk & W. H. Lehmann (D. R.-P. Nr. 15789); G. J. P. Couffinhal (D. R.-P. Nr. 15239); W. Neuhaus & O. Henniges (D. R.-P. Nr. 18538); S. Butler (E. P. Nr. 7791, 1886).

J. Bowing [2]), D. R.-P. Nr. 51099 und 58708, greift auf die Verwendung von Theer als Bindemittel zurück und will die Fabrikation von Briquettes mit der Gewinnung der Nebenproducte des Theers vereinigen. Das zu briquettirende Kohlenklein wird in angefeuchtetem Zustande in einen Druckkessel gebracht und mit so viel Steinkohlentheer übergossen, als erfahrungsgemäß zur Herstellung guter Briquettes erforderlich ist. Das Gefäß wird darauf geschlossen und durch ein Rohr im Deckel gespannter Dampf einströmen gelassen, welcher von der oberen Kohlenschicht aus durch die ganze Masse des Kohlenabfalles dringt und durch eine am Boden angebrachte Oeffnung mit Ventil austreten kann. In dem abfließenden Condensationswasser sind verschiedene werthvolle Theerbestandtheile enthalten, welche gesammelt und abgetrieben werden können. Auf diese Weise sollen sich alle flüchtigen Bestandtheile des Steinkohlentheers gewinnen lassen, während der Kesselinhalt, bestehend aus einem Gemenge von Theerrückstand und Kohlenklein, direct der Briquettpresse zugeführt wird.

Auch das D. R.-P. Nr. 63648 der Actiengesellschaft für Theerproducte in Haeren bedient sich des Theers als Bindemittel. Kohlenstaub wird mit Theer, der zuvor mit concentrirter Schwefelsäure behandelt worden ist, gemischt. Diese Briquettes sollen angeblich rauchlos brennen, wozu eigentlich gar kein Grund vorhanden ist.

E. Jenker [3]), D. R.-P. Nr. 61166, mischt Kohlenstaub mit Theer und erhitzt das Gemenge im Wasserbade. Aus der kalten, plastischen Masse formt

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1890, S. 463. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 647. — [3]) Ibid. 1892, S. 121.

er mit Hülfe der Presse Briquettes, welche bei 35 bis 40° in einem Trockenraume rasch getrocknet, und darauf ebenso rasch wieder abgekühlt werden. Durch diese Behandlung sollen die Briquettes nicht nur sofort hart, sondern auch gegen mechanische Einflüsse und Feuchtigkeit sehr widerstandsfähig werden.

Eine Ersparniß an Pech bei der Briquettesfabrikation bezweckt das Verfahren von G. S. Cory und C. Cory[1]), Engl. Pat. Nr. 7772, 1894; die Erfinder haben gefunden, daß sich eine ganz bedeutende Ersparniß an Pech bei dem gewöhnlichen Briquettirungsverfahren dadurch erzielen läßt, daß man dasselbe im plastischen Zustande anwendet. Sie erzielen diesen Effect dadurch, daß sie von der bekannten Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe, namentlich der aromatischen, Pech, Asphalt und ähnliche Körper zu erweichen, Gebrauch machen. Dem Gemische von Kohle und Pech wird während des Mahlens, bezw. Mischens ein Kohlenwasserstoff, z. B. Rohnaphtalin, zugesetzt; es ist besonders darauf zu achten, daß dieser Zusatz nicht früher stattfindet, als bis eine innige Mischung zwischen Pech und Kohlenklein erreicht ist, weil sonst das Naphtalin das Pech vorzeitig erweichen und zur Bildung von Pechklumpen Veranlassung geben würde. Ein günstiges Verhältniß soll sein: 92 Thle. Kohlenklein, 7 Thle. Pech und 1 Thl. Naphtalin. Danach scheint die Ersparniß an Pech nicht eben sehr groß zu sein.

Eine ähnliche Ersparniß an Bindemittel (Pech) strebt das D. R.-P. Nr. 86827 von G. Hüttemann und G. Spieker[2]) an. Die Erfinder haben gefunden, daß sich der gewöhnlich übliche Zusatz von 7 bis 8 Proc. Steinkohlentheerpech bis auf wenige Procente herabmindern läßt, wenn man dem Bindemittel, oder auch dem zu briquettirenden Material einen geringen Zusatz von Colophonium giebt; 3 bis 4 Proc. Pech und 1 Proc. Harz geben schon eine vorzügliche Briquettirung. Die so hergestellten Preßkohlen sollen weder einen unangenehmen Geruch noch Rauch entwickeln. Da das Colophonium ungefähr viermal theurer als Pech ist, ist der Nutzen offenbar nur ein gedachter.

Bornemisza & Kopal (D. R.-P. Nr. 31664) machen ein künstliches Brennmaterial durch Mischung von 100 Thln. geschmolzenem Steinkohlentheerpech mit Holzabfällen oder anderen Abfällen pflanzlicher Art, Abkühlen auf Steinplatten, Formen in Stücke von 10 × 5 cm mit einem Loch in der Mitte, Verkoken dieser Stücke durch Aufstecken auf einen Eisenstab und Erhitzen in einem Drahtcylinder in einer gewöhnlichen Gasretorte und Pressen des Productes in heißem Zustande.

Firnisse aus Pech; präparirter Theer.

Eine sehr rationelle Verwendung des Steinkohlentheerpechs ist diejenige zu Firnissen (Lacken), namentlich für Eisen, dann auch für Holz ꝛc., natürlich stets von schwarzer Farbe. Sie werden sämmtlich in sehr einfacher Weise durch Schmelzen von Pech mit verschiedenen Destillationsproducten des Theers dargestellt, verlangen also keine Zufuhr eines fremden Materiales und bewegen

[1]) Chem. Ind. 1895, S. 462. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 354.

sich ganz im Kreise der selbst gewonnenen Producte. Für ihre Fabrikation braucht man nichts als einen offenen eisernen Kessel, welcher in einem bedeckten Locale aufgestellt ist, aber von außen her geheizt wird. Besser freilich nimmt man einen geschlossenen Kessel mit mechanischer Rührvorrichtung. Der Kessel kann aus Gußeisen oder Schmiedeeisen sein; vorzuziehen ist das letztere, weil kein (hier sehr feuergefährliches) Springen vorkommen kann; man giebt ihm dann entweder die Form eines stehenden Cylinders mit schwach auswärts gewölbtem Boden, oder auch die eines liegenden Cylinders. Für Arbeiten in sehr großem Maßstabe könnte man recht gut den S. 402, Fig. 123 dargestellten Mischapparat gebrauchen.

In dem Kessel wird nun zunächst die ganze zu verarbeitende Portion Pech eingeschmolzen, indem man zugleich ein wenig von dem zu verwendenden Oele zusetzt, was die Schmelzung des Pechs sehr beschleunigt und sein baldiges Wiedererstarren hindert. Die Hitze wird aber trotzdem ziemlich hoch steigen, ehe alles Pech flüssig geworden ist, und es ist darum durchaus räthlich, erst wieder etwas abkühlen zu lassen, damit das zuzusetzende Oel nicht ins Kochen geräth, was natürlich am ehesten bei den leichteren Oelen oder Naphta vorkommen kann; doch darf man nicht so lange warten, daß die Mischung nicht noch vollkommen flüssig bliebe. Man setzt also nach einiger Abkühlung den Rest des zu verwendenden Oeles zu, aber ganz allmälig, indem jede einzelne Portion vollkommen in die Masse eingerührt wird. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine kleine Probe, welche man abkühlen läßt, um zu sehen, ob der Firniß schon die nöthige Consistenz erreicht habe.

Die ordinärste Sorte Firniß stellt man in der oben beschriebenen Weise aus Pech und schwerem Oele dar. In diesem Falle kann man jedoch noch einfacher verfahren; man destillirt nämlich den Theer (da, wo es darauf ankommt, in einer besonderen, kleineren Blase), bis das Leichtöl anfängt, in das Schweröl überzugehen, oder bis das Mittelöl ganz fort ist (also etwa bis 240°), hält mit dem Feuern ein, läßt etwas abkühlen und verdünnt nun den Rückstand (den wir oben als „Asphalt“ kennen gelernt haben) in der Blase selbst mit der nöthigen Menge (ungefähr $^3/_4$ vom Gewichte des Pechs) Schweröl, worauf man noch ganz flüssig abläßt. Man kann sogar so verfahren, daß man in der Blase selbst bis zu hartem Pech abdestillirt, um das Anthracen zu gewinnen, und dann die vom Anthracen befreiten Schweröle, sowie anderes gerade zur Verfügung stehende Schweröl, am besten immer solches, aus dem das Naphtalin auskrystallisirt ist, bis zum nöthigen Verdünnungsgrade zusetzt. Gutes Mischen ist auch hier absolut nöthig. Wir haben S. 356 und 362 beschrieben, wie man dies in den Blasen ausführt; zuweilen bewirkt man aber auch die Mischung in der Pechkammer, indem man das Kreosotöl in das noch flüssige Pech einlaufen läßt. Der so erhaltene Firniß, welcher in Deutschland gewöhnlich „präparirter Theer“ oder „Dachlack“ genannt wird, kommt den Fabrikanten billiger zu stehen, als roher Theer, da ja die werthvollsten Bestandtheile des letzteren (Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen, Naphtalin) sämmtlich entfernt sind; dabei ist aber dieser „präparirte“ Theer für Anstriche ꝛc. viel werthvoller als roher Theer. Er dringt weit schneller und tiefer in Holz,

Stein u. dergl. ein, als roher oder selbst gekochter (von Wasser befreiter) Steinkohlentheer, und trocknet auch bei Weitem schneller; letzteres giebt ihm selbst einen Vorzug vor dem Holztheer (Stockholmer Theer), und wird eine Art desselben zuweilen als „künstlicher Stockholmer Theer" verkauft. Vor Allem ist dieses Product auch den Sodafabriken und anderen chemischen Fabriken zum Anstreichen oder Tränken des gegen Säuren, Chlor ꝛc. zu schützenden Holz-, Eisen- und Steinwerkes zu empfehlen. Auf Eisenwaaren, wo roher Steinkohlentheer wegen des das Rosten befördernden Ammoniakgehaltes gar nicht und nur gekochter Theer anzuwenden ist, ist er auch dem letzteren weitaus vorzuziehen, da er nicht nur viel schneller, sondern auch immer ohne Risse eintrocknet und einen schönen, glänzenden Ueberzug bildet. Die Trockenzeit wechselt je nach der Witterung von 12 bis 24 Stunden. Da der Ueberzug, welchen diese Art Firniß bildet, eine ziemliche Dicke hat, so ist er nur für grobe Eisenwaaren verwendbar, aber für diese ganz ausgezeichnet.

In größter Menge wird der präparirte Theer als „Dachlack" zum Streichen der Theerpappdächer verbraucht; nicht unbeträchtliche Mengen consumirt auch die Eisenindustrie zur Herstellung des basischen Futters der Converter. Häufig wird man daher in der Lage sein, präparirten Theer untersuchen zu müssen. Hierzu hat G. Lunge[1]) ein besonderes Verfahren ausgearbeitet, welches im Folgenden wiedergegeben werden soll und sich auf die Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Viscosität, sowie der Menge der flüchtigen Bestandtheile erstreckt.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes nach Lunge haben wir bereits an einer anderen Stelle (S. 397) kennen gelernt.

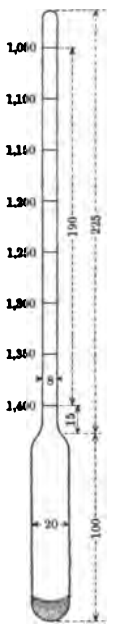
Viscosität. Auf diese Eigenschaft des präparirten Theers wird es in vielen praktischen Fällen sehr ankommen; auch wird sie gewiß ein gutes Mittel abgeben, um bei Anwendung gleicher Ausgangsmaterialien die Gleichförmigkeit des Productes zu constatiren. Es liegt auf der Hand, daß im vorliegenden Falle die bekannten, auf Messung der Ausflußgeschwindigkeit aus kleinen Oeffnungen beruhenden und für Schmieröle u. dergl. durchaus brauchbaren Viscosimeter, wie z. B. dasjenige von Engler, ihren Dienst versagen, da die Reinigung der Gefäße und Oeffnungen von Theer eine zu schwierige ist. Es kam also darauf an, ein einfaches, unbedingt leicht zu reinigendes Instrument für diesen Zweck zu construiren, wozu sich am besten eine Art Aräometer, von speciell zu diesem Zwecke passender Form, eignete, indem man die Schnelligkeit des Einsinkens dieses Instrumentes bis zu einem bestimmten Punkte zum Maße der Viscosität nahm. Was diesem Principe an wissenschaftlicher Genauigkeit vielleicht abgeht, wird durch seine Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck mehr als aufgewogen.

Dieses von Lunge als „Theerprüfer" bezeichnete und in Fig. 124 abgebildete kleine Instrument ist im Gegensatze zu den gewöhnlichen Aräometern aus sehr starkem Glase angefertigt, um dem mechanischen Abputzen des Theers

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 449.

besseren Widerstand zu leisten, und theils aus demselben Grunde, noch weit mehr aber behufs Erreichung einer gleichförmigeren Einsinkungsgeschwindigkeit ist der Hauptkörper ganz cylindrisch, mit einfach halbkugeligem Ende, gestaltet, statt der Einziehung und kugelförmigen Endung der gewöhnlichen Aräometer. Dieser Theil ist, einschließlich der unteren und oberen Abgrenzung, 100 mm lang und hat 20 mm äußeren Durchmesser. Der verengerte spindelförmige Theil ist 225 mm lang und 8 mm weit. Auf diesem ist, 15 mm über dem Ende des conischen Uebergangstheiles zu dem cylindrischen Spindeltheile, das specif. Gew. 1,400 angeschrieben; die specifischen Gewichtszahlen setzen sich nach oben bis 1,050 fort; diese Scala nimmt im Ganzen eine Länge von 190 mm ein; der für uns wichtigste Scalentheil bis 1,250 befindet sich in einer Entfernung von 81 bis 83 mm vom Ende des conischen Uebergangstheiles.

Fig. 124.



Als Normalgewicht ist 39 g festzuhalten, doch beeinträchtigt eine Abweichung von etwa 0,5 g nach oben und unten die Genauigkeit der Resultate nicht. Die Handhabung des Theerprüfers ist folgende: Man gießt den zu untersuchenden präparirten Theer in einen Cylinder und zwar so hoch, daß nach dem Einsinken des Theerprüfers die Oberfläche des Theers möglichst nahe an der Mündung des Cylinders liegt, um leichter beobachten zu können. Nach Umrühren des Theers mit einem unten ringförmig gebogenen Drahte bestimmt man seine Temperatur mittelst eines Thermometers, dessen Scala auf mindestens ein halbes Grad mit der eines Normalthermometers stimmen muß. Da die Viscosität des Theers durch die Temperatur stark beeinflußt wird, müssen alle Beobachtungen bei genau derselben Temperatur (15° C.) ausgeführt werden. Im Beobachtungszimmer wird wohl selten eine niedrigere, häufiger eine höhere Temperatur herrschen, weshalb man den Cylinder in ein Gefäß mit kaltem Wasser stellt und läßt ihn darin, bis er die Temperatur von 15° angenommen hat, was durch häufiges Auf- und Abfahren mit dem Drahtrührer sehr beschleunigt wird. Dann können die Versuche beginnen. Man bedient sich bei denselben eines Stativs mit einer Klammer (am bequemsten einer Federklammer), an der der Theerprüfer über dem Cylinder schwebend erhalten wird. Man taucht nun den Theerprüfer bis gerade zu dem Punkte 1,250 ein, zieht ihn wieder heraus und läßt ihn, in der Klammer über dem Cylinder schwebend, drei Minuten lang abtropfen. Erst dann führt man die Versuche aus. Es ist nämlich ein Unterschied von einigen Secunden zwischen dem Einsinken eines gereinigten und dem eines mit Theer benetzten Theerprüfers, und da man jedenfalls mehrere Beobachtungen hinter einander machen muß, so ist es viel einfacher, diese mit dem mit Theer benetzten Instrumente anzustellen, als dasselbe jedesmal frisch zu reinigen.

Nun nimmt man eine Uhr mit Secundenzeiger in die eine, den Theerprüfer in die andere Hand, hält den letzteren so, daß sein unteres Ende die

Oberfläche des Theers eben berührt, und läßt in dem Augenblicke los, wo eine ganze Minute anfängt. Man wird finden, daß das Einsinken sehr rasch stattfindet, bis der verengerte Theil des Instrumentes erreicht ist und dann bedeutend langsamer vor sich geht. Wenn das Instrument sich schief stellt und an die Wand des Cylinders anstößt, so bringt man es durch sanften Seitenschub ohne jeden Druck nach unten in senkrechte Lage, was keinen merklichen Fehler verursacht. Im Augenblicke, wo der Punkt 1,250 erreicht ist, liest man die Secundenzahl ab, hebt sofort das Instrument heraus und läßt es wieder zwei bis drei Minuten abtropfen, ehe man eine neue Beobachtung macht. Man sollte jedenfalls drei bis vier oder noch mehr Beobachtungen machen, die auf zwei bis drei Secunden übereinstimmen müssen.

Der Punkt 1,250 wurde gewählt, weil dieser genügend weit unter dem specifischen Gewichte eines normalen, präparirten Theers (höchstens 1,200) liegt. Das Einsinken erfolgt nämlich schließlich so langsam, daß der Zeitpunkt, an dem der Theerprüfer in der Stellung eines Aräometers zum Stillstande kommt, gar nicht mit irgend welcher Genauigkeit festzustellen ist. Selbstverständlich würden ja auch bei verschiedenen Producten von verschiedenem specifischem Gewichte ganz abweichende Spindellängen zur Wirkung kommen, wenn man bis zu diesem Ruhepunkte gehen wollte, was völlig unbrauchbare Daten ergeben würde. Ebenso selbstverständlich ist es aber, daß man den Theerprüfer, wenn man von einer Bestimmung der Viscosität absieht, durch Einsinken bis zum Stillstande zur Bestimmung des specifischen Gewichtes verwenden kann, für welchen Zweck er ja gerade bis 1,050 eingetheilt worden ist. Diese Bestimmungen werden freilich nicht so genau, wie die nach der früher beschriebenen Methode, haben aber für die Praxis den großen Vortheil, daß sie ohne Wage ausgeführt werden können und viel weniger Zeit beanspruchen.

Menge der flüchtigen Bestandtheile. Es scheint hier am nächsten zu liegen, einfach vorzuschreiben, daß ein präparirter Theer bei einer bestimmten Temperatur so und so viel Procente Destillat abgeben müsse. Aber die praktische Durchführung dieser Untersuchungsmethode bietet fast unüberwindliche Schwierigkeiten dar. Es handelt sich hier um Körper, deren Siedepunkt zum Theil über demjenigen des Quecksilbers liegt. Nicht nur würden die dazu verwendeten Thermometer, selbst aus „Resistenzglas“ und dergl., bei öfterem Gebrauche ihre Zuverlässigkeit verlieren, und die fortwährende Erneuerung dieser theuren Thermometer die Methode zu kostspielig machen, sondern sie würde, auch bei richtiger Temperaturmessung, in verschiedenen Händen und bei auch nur geringfügigen Abweichungen in der Form der Apparate und der Art der Erhitzung ganz und gar verschiedene Resultate ergeben. Lunge hat es daher vorgezogen, eine andere Methode anzuwenden, die freilich etwas umständlicher scheint, dafür aber stets gleichförmige Resultate geben muß. Man destillirt 100 g des Theers aus einer schwer schmelzbaren, mit Asbestpapier umwickelten, tubulirten Retorte über freiem Feuer, bis eine bestimmte Menge von Destillat herübergekommen ist, das man in einem graduirten Cylinder auffängt; hierauf bestimmt man das specifische Gewicht des Destillates und nach dem völligen Erkalten und Zerschlagen der Retorte das specifische

Gewicht und den Erweichungspunkt des zurückbleibenden Pechs (vergl. S. 432). Wenn der erste Versuch nicht ein normales mittelhartes Pech als Rückstand ergiebt, so wiederholt man ihn, indem man, den Umständen entsprechend, etwas mehr oder weniger weit destillirt. Dieser zweite, jedenfalls aber ein dritter Versuch wird sicher zu dem gewünschten Ziele führen.

Bei Abschlüssen über präparirten Theer wird man nun ganz bestimmte Bedingungen vorschreiben können, also ein gewisses Maximum von specifischem Gewichte und Viscositätszahl mit dem Theerprüfer und ein gewisses Minimum von Destillat. In vielen Fällen wird man sich die umständlichste der drei Proben, die Destillation, erlassen können, da schon das specifische Gewicht und die Viscosität zur Beurtheilung der Qualität genügen werden. Welches nun die Maxima und Minima sein sollen, wird man der Vereinbarung überlassen müssen, da gewiß für verschiedene Zwecke auch verschiedene Flüssigkeitsgrade am passendsten sein werden. Jedenfalls besitzt man nun eine brauchbare und leicht anwendbare Prüfungsmethode für präparirten Theer und analoge Fälle.

Eine feinere Sorte Theerlack erhält man, wenn man Pech mit Leichtöl in der oben angegebenen Art zusammenschmilzt; man nimmt hierzu jedoch nicht das direct aus den Theerblasen abdestillirte Oel, sondern die letzten Portionen des aus der Leichtölblase abdestillirten oder das vom Phenolnatrium abgezogene Oel (vergl. Cap. 9), welche mithin ihre werthvolleren Theile schon abgegeben haben. Man kann auf 100 Thle. mittelhartes Pech etwa 60 Thle. Leichtöl rechnen. Dieser Firniß giebt eine glänzendere und glattere Oberfläche als der vorige und bildet einen viel dünneren Ueberzug; seine Trockenzeit ist vier bis sechs Stunden, und er ist schon für feinere Eisenwaaren verwendbar.

Endlich kann man auch noch schneller trocknende und dünner liegende Firnisse in allen Graden erhalten, wenn man einen Theil des Leichtöls durch Naphta ersetzt; man kann dazu die geringste Sorte der Naphta anwenden, oder auch eine solche direct zu diesem Zwecke darstellen, indem man bei der Dampfrectification (Cap. 11) über den sonst innegehaltenen Endpunkt hinausgeht. Regel ist dabei, zuerst alles zu verwendende Leichtöl in das Pech hineinzuarbeiten und dann erst die Naphta zuzusetzen, indem man das Gemisch noch so warm bleiben läßt, als es mit der Flüchtigkeit der Naphta verträglich ist. Außerdem ist sehr gründliches, längere Zeit anhaltendes Rühren nothwendig, da die Naphta sich nicht so leicht dem Firniß einverleiben läßt, wie die schwereren Oele; es kann sonst vorkommen, daß sich der Firniß in einen schwarzen Bodensatz und darauf schwimmende Naphta trennt. Man kann es mit Hülfe selbst ganz ordinärer Naphta leicht dahin bringen, einen in einer Stunde, ja in einer Viertelstunde, trocknenden Eisenlack herzustellen, welcher für alle Eisenwaaren verwendbar ist, wo seine schwarze Farbe nichts schadet.

Alle drei Sorten haften ungemein fest am Eisen und erlangen nach dem Trocknen einen ziemlichen Grad von Härte, neben starkem Glanz und großer Glätte; letzteres gilt namentlich von den besseren Sorten.

Ein Patent von Marchisis u. Stevens (E. P. 23. September 1870) will solchen Firniß durch Erwärmen mit Chlorkalk- oder Kochsalzlösung und

darauf folgendes Waschen mit Eisenvitriol verbessern. Der Erfolg davon dürfte sehr zweifelhafter Natur sein.

Chaumont[1]) macht einen Firniß für Holz oder Metall durch Auflösen von Theeraspalt (300 Thln.) in (100 Thln.) Schwefelkohlenstoff. Statt des Asphalts kann man auch natürliches Bitumen oder Harz anwenden. Man bringt den Asphalt in einen Bottich, schüttet den Schwefelkohlenstoff darauf und schließt das Gefäß luftdicht ab, um die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs zu hindern. In 12 bis 24 Stunden ist der Asphalt ꝛc. aufgelöst und der Firniß fertig, dessen Geruch ihn freilich kaum empfehlen wird.

Nach Watson Smith[2]) bekommt man einen guten Firniß für wasserdichte Decken (tarpaulins) durch Schmelzen von Holztheerpech mit etwa dem gleichen Gewichte Steinkohlentheer-Schweröl. Ferner einen sehr guten Eisenlack durch Schmelzen von 6 Pfd. dunkelfarbigem Colophonium mit $^1/_6$ Gall. (etwa $^1/_2$ Pfd.) Leinölfirniß und 1 Gall. (etwa 10 Pfd.) Schweröl, für feinere Arbeiten mit Zusatz von ein wenig Gummi, um ihm Glanz zu geben, und von beliebigen Farbstoffen.

E. Heußer (D. R.-P. Nr. 24231) extrahirt Pech mit warmem, leichtem Theeröl oder Petroleumbenzin. Die gebildete Lösung läßt beim Verdampfen eine natürlichem Asphalt ähnliche Masse. Der nach dem Ausziehen bleibende Rückstand giebt eine schwarze Farbe von großer Deckkraft. Bei der bekannten Eigenschaft des Steinkohlentheerpechs, in Petrol- und Mineralöldestillaten schwer löslich zu sein, muß der Erfolg dieses Verfahrens, soweit es auf der Anwendung von Petroleumbenzin basirt, stark bezweifelt werden.

Folgende „erprobte" Vorschriften zur Herstellung von Eisenlacken giebt Röthling[3]): 24 Thle. Steinkohlentheerpech werden mit 36 Thln. Benzol im Wasserbade aufgelöst und die Lösung bei 15 bis 20° absitzen gelassen. Zu der vom Bodensatze getrennten Flüssigkeit fügt man eine Lösung von 2 Thln. hartem Elemiharz und 1 Thl. Copaivabalsam in Benzol und verdünnt, wenn nöthig, mit Benzol bis zur Streichfertigkeit. 10 Thle. wasserfreier Theer werden gekocht und 2 Thle. Graphit und 1 Thl. Mennige hinzugefügt. Nach gutem Kochen versetzt man die Mischung noch mit 1 Thl. Schwefelblüthe und 2 Thln. geglühtem Bimssteinpulver. Diese letzte Vorschrift dürfte kaum einen brauchbaren Lack liefern.

Asphalt, Holzcement, Asphaltröhren ꝛc.

Sowohl der bei der directen Destillation des Theers erhaltene, als auch der durch Vermischen von Pech mit Schweröl und festen Substanzen dargestellte Asphalt ist zu vielen Verwendungen tauglich. Man verwendet ihn da, wo es sich um Abhaltung von Bodenfeuchtigkeit, Schutz von im Boden versenkten Eisenröhren oder Reservoiren handelt. Zu diesem Zwecke mischt man die halb flüssige Masse mit Sand, Asche u. dergl. bis zur klumpigen Con-

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1865, S. 686. — [2]) Privat-Mittheilung. — [3]) Jeep, Der Asphalt ꝛc. Herausgegeben von Prof. E. Röthling. Leipzig 1899, S. 253.

sistenz und wendet diese Mischung in einer Schicht von 10 bis 15 cm Dicke an. (Näheres über solche Mischungen weiter unten.)

Ein solcher „Asphalt", direct durch Verdampfen von Theer hergestellt, dürfte jetzt nicht mehr so oft als früher verwendet werden; dagegen stellt man häufig ähnliche Mischungen künstlich dar, indem man nach völligem Abtreiben des Anthracenöls die inzwischen von werthvolleren Bestandtheilen (namentlich Phenol und Anthracen) befreiten Schweröle wieder in die Blase zurückpumpt, bis die richtige Consistenz des Rückstandes erreicht ist. Man stellt hierdurch nicht nur weiches Pech (s. u.), sondern auch „Asphalt", und bei noch größerer Verdünnung „präparirten Theer" oder „künstlichen Stockholmer Theer" dar, welche namentlich in der Dachpappenfabrikation sehr weite Anwendung finden (siehe S. 274).

Die Verwendung des Pechs (Asphalts) zu Straßenpflaster ist in vieler Beziehung empfehlenswerth. Als Kitt zur Verbindung der Pflastersteine gebraucht, wie dies an vielen Orten geschieht, macht es den Boden undurchdringlich für den Durchgang der Verunreinigungen von unten her und gestattet nicht den Durchgang schädlicher Effluvien. Auch direct als Surrogat des natürlichen Asphalts wird das Theerpech gebraucht, jedoch nur in Mischung mit natürlichem Asphalt, zum Asphaltiren von Trottoirs ꝛc. und zur Isolirung von Grundmauern behufs Abhaltung der Bodenfeuchtigkeit. Man schmilzt das Gemenge wie gewöhnlich in Kesseln, versetzt es mit Sand, Ziegelmehl, Asche, Kreide u. dergl. bis zur nöthigen Consistenz (wozu man etwa das gleiche Gewicht des Pechs brauchen wird), verrührt gehörig, am besten auf mechanischem Wege in einer Mörtelmühle, und trägt das Ganze heiß auf. Für Trottoirs mahlt man das Pech mit dem gleichen Gewichte sandiger oder steiniger Materialien, schmilzt es in einem Kessel und setzt beim Verlegen noch einmal die gleiche Menge Kies zu, so daß das fertige Pflaster etwa 30 Proc. Pech enthält. Es ist jedoch nicht anzurathen, hierzu nur Steinkohlentheerpech für sich allein, ohne Zusatz von natürlichem Bitumen, zu nehmen; letzteres ist viel inniger mit den erdigen Materialien verbunden, als man dies bei ersterem erreichen kann; aber ein Gemenge beider ist sehr gut, und billiger als mit natürlichem Asphalt allein dargestellt. In ganz ähnlicher Weise bereitet man auch geformte Steine aus Pech und gemahlenem Gestein.

In einigen schottischen Fabriken läßt man das Pech direct aus der Theerblase in eine Mörtelmühle laufen, wo es mit Sand, zuweilen auch mit Kalk, innig gemengt wird. Aus der Mühle wird die Mischung noch in flüssigem Zustande in Sandformen abgelassen, wo sie erstarrt. Bis zu diesem Zeitpunkte entweichen sehr unangenehm riechende Dämpfe; daher sollte die Mischmühle u. dergl. mit einem Dunstabzug bedeckt sein, aus dem die Dämpfe durch ein Rohr in den Schornstein abgeleitet werden. Der Raum zwischen dem Rande des Abzugsschlotes und der Mühle sollte mit Sackleinwand verhängt sein, welche man nur an den zur Arbeit nothwendigen Stellen aufhebt (Dr. Ballard).

Gobin (E. P. Nr. 1865, vom 9. Mai 1878) schmilzt 15 Thle. bitumi-

nösen Schiefer mit 35 Thln. Steinkohlenpech in Kesseln zusammen, bis der anfangs entstehende Schaum verschwunden ist. Dann setzt man 10 Thle. Koks und 130 Thle. Kalkstein, beide gepulvert, gut gemischt und einige Zeit durch Erhitzen über 100° entwässert, zu. Vor der Abkühlung giebt man noch 160 Thle. feinen, durch Erhitzung gut getrockneten Kies zu. Für Straßenpflaster vermehrt man den Kieszusatz bis auf etwa 190 Thle., formt die Masse in Blöcke von etwa 20 × 15 × 10 cm und setzt diese wie gewöhnliche Pflastersteine auf eine Schicht Kies oder Sand.

Nach einem Patente von Daguzan (D. R.-P. Nr. 4999) mischt man bis zur völligen Entwässerung erhitzten Theer (also wohl = brai liquide) mit vorher „geröstetem", fein gepulvertem Kalkstein oder Marmor (also Aetzkalk), 5 Proc. Eisenoxyd, kieselsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk ꝛc.

Einen künstlichen Asphalt, welcher der Einwirkung von Säuren und Oelen widersteht, erhält E. G. Williams[1]) (Engl. Pat. 13595, 1890) durch Mischen von Sand mit Pech, welchem alles Kreosotöl entzogen worden ist. Das Material soll sich besonders für Accumulatorräume, sowie zur Herstellung säurefester Bassins eignen.

A. Hannemann und G. Boisly[2]), D. R.-P. Nr. 83550, 1894, stellen künstlichen Asphalt her durch Erhitzen von Steinkohlentheerpech (oder ähnlichen Rückständen) mit Schwefel und Behandeln der Mischung bei Schmelztemperatur mit Chlorkalk. Das erhaltene Product wird nach dem Erkalten gemahlen, mit irgend einem Füllmaterial gemischt und nochmals erhitzt.

Zum gleichen Zwecke erhitzt G. Fr. Sidney[3]) (Engl. Pat. Nr. 15316, 1896) Steinkohlentheer oder Pech zwei bis vier Stunden auf 350° F., bis das specifische Gewicht auf 1,261 gestiegen ist. Sodann wird eine gleiche Menge Retortenschiefer (Rückstand von der Schieferöldestillation), oder Schieferasche oder Kohlenasche in feiner Pulverform zugegeben. Das Gemisch soll für Straßenpflasterung und dergleichen Zwecke geeignet sein.

Aehnliche Vorschriften giebt auch Nöthling[4]), auf welche verwiesen werden muß.

Thenius[5]) beschreibt die Verwendung von weichem Pech zu Asphalt und Mastix durch Mischen mit 10 Proc. Harzöl, wodurch er dem natürlichen Asphalt näher kommen soll, oder durch Vermischen mit 50 bis 60 Proc. pulverisirtem Kalkspath. Die Masse kommt in Blöcken in den Handel und läßt sich, mit Zugabe von 25 Proc. feinem Kiesel- oder Basaltstaub, zu Mosaikplatten für Pflaster, Tische ꝛc. gießen.

Der Theerasphalt kann bedeutend verbessert werden, wenn man ihm Schwefel zufügt. A. Winkler[6]) setzt zu dem nach Abdestilliren von etwa 30 Proc. aus dem Theer zurückbleibenden, bei 50° vollständig weichen Asphalt (also gleich dem englischen Asphalt, dem französischen brai liquide) nach und nach 5 Proc. Schwefel und erhitzt jedesmal so lange, bis keine Entwickelung

[1]) Chem.-Ztg. 1892, S. 320. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, Ref., S. 962. — [3]) Chem. Ind. 1897, S. 558. — [4]) loc. cit., S. 28—34. — [5]) Die technische Verwerthung des Steinkohlentheers (Wien, Hartleben), S. 117 ff. — [6]) Chem. Centralbl. 1858, S. 337.

von Schwefelwasserstoff mehr erfolgt. Vermuthlich bewirkt der Schwefel in der Hitze eine Molecularcondensation unter Wasserstoffaustritt, wodurch der Rückstand schwerer schmelzbar wird. Man erhält dabei 75 Proc. vom Theer an gutem Asphalt, welcher in kochendem Wasser nicht erweicht, während man ohne Schwefel nur die Hälfte des Gewichtes des Theers an gleich gutem Asphalt erhält. Ein weiterer Vorschlag, den Theer schon vor der Destillation mit 20 Proc. Schwefel zu versetzen, wobei nur Wasser und Schwefelwasserstoff übergehen, und ein dem Theer gleiches Gewicht an gutem Asphalt erhalten werden soll, ist augenscheinlich unpraktisch, theils wegen der Kosten, theils wegen des Angriffs auf das Eisen der Blasen und der Schädlichkeit des Schwefelwasserstoffs überhaupt. Nach Winkler soll auch Terpentinöl, mit der Hälfte seines Gewichtes an Schwefel versetzt, bei langsamer Destillation Schwefelwasserstoffgas und einen schwarzen, asphaltartigen Rückstand geben.

Ein ganz ähnliches Product ist der bekannte Häusler'sche[1]) Holzcement, welcher im Wesentlichen aus Theer, Pech und Schwefel, letztere in Höhe von mindestens 9 bis 10 Proc. besteht. Nach Häusler besteht der Holzcement aus 60 Thln. wasserfreiem Steinkohlentheer, 15 Thln. Pech und 25 Thln. Schwefel. Der Erfinder benutzte die Masse anfänglich zum Dichten von Fässern und erst im Jahre 1839 kam er dazu, den Holzcement in Verbindung mit mehreren Lagen Papier zur Eindeckung von Dächern zu verwenden, die er gegen äußere Beschädigung durch Sturm ꝛc. durch eine Beschüttung mit Erde schützte. Die Fabrikation des Holzcements ist wegen der dabei auftretenden, reichlichen Mengen von Schwefelwasserstoff nicht ungefährlich und sollte daher nicht in geschlossenen Räumen vorgenommen werden. Jedenfalls hat man sich vor jeder Ueberhitzung der Masse sorgfältig zu hüten.

Nach dem D. R.-P. Nr. 61 555 von G. Friedrich & Co. erhält man vorzüglichen, kalt zu verarbeitenden Holzcement durch Mischen von rohem Steinkohlentheer, Braunkohlentheer, Steinkohlentheerpech, Harz, Schwefel, Melassesyrup, gelöstem Hartgummi, Firnißsatz, Holztheer und rohem Harzöl. Es ist nicht einzusehen, welchen Zweck in diesem Gemisch ein Zusatz von Melassesyrup erfüllen soll und man darf billig bezweifeln, ob ein Holzcement, der kalt gestrichen werden kann, vor dem gewöhnlichen Product irgend welche Vorzüge besitzt.

Aehnliche Producte, wie Holzcement, sind auch der sog. „Vegetabilasphalt" von Felten, sowie der „Chloritcement" von Rusch, deren Namen sich aus entsprechenden Zusätzen zu der ursprünglich unter dem Namen Holzcement bekannten Mischung herleiten, ohne wesentliche Vorzüge vor diesem bewährten Product zu besitzen.

Eine ganz andere Verwendung des Pechs ist diejenige zu Fußpfaden, Eisenbahnperrons, Gartenterrassen und dergl. als billiger Ersatz für wirklichen Asphalt. Hierzu können die weiter oben beschriebenen künstlichen Mastixproducte verwendet werden, die sich aber nach unseren Erfahrungen besser für Kellerräume und solche Fabriklocale eignen, in welchen keine höhere

[1]) Röthling-Jeep, Der Asphalt, Leipzig 1899, S. 192.

Temperatur herrscht. Dieses „tar pavement“ wird in England neuerdings viel angewendet. Wir verdanken der Freundlichkeit des Herrn Boulton die Mittheilung, daß man dazu „präparirten Theer“, oder wenigstens „dünnen Theerasphalt“ verwendet und dabei so verfährt, daß man zuerst eine dünne Betonschicht legt und darauf ein Gemisch von Theer mit gewaschenem, lehmfreiem Kies bringt. Man wirft den Kies in einen Kessel mit erhitztem Theer, läßt ihn sich vollsaugen, breitet die Masse auf der Betonschicht aus und stampft sie ein; nach dem Erkalten legt man eine oberste Schicht auf, welche aus trockenem Sand, heißem Theer mit etwas Pechzusatz hergestellt ist, um die Zwischenräume zwischen dem Kies auszufüllen und eine glatte Fläche zu erzielen.

Ueber die Herstellung von Macadamfahrstraßen in England unter Benutzung von Steinkohlentheer und Pech als Bindemittel entnehmen wir einem Aufsatze von H. Jahn[1]) die folgenden Angaben. Nach Henry Riley verwendet man als Material hierzu Schlacke und Sinter aus Hohöfen und Eisenwerken, Sandstein aus den Steinbrüchen von Yorkshire, Kalkstein von den Gebirgen Derbyshires und Granit aus Leicestershire. Das Material wird zu Schotter zerkleinert und entweder in Röstöfen oder auf Darren von aller Feuchtigkeit befreit und in diesem Zustande zur Verwendungsstelle gebracht. Die angewandte Theermischung ist überall verschieden. Eine beliebte Composition besteht aus Pech und Gastheer, welche zu einer gewissen Dichtigkeit gekocht werden; an einigen Stellen wird Kreosotöl dem Theer als Verdünnungsmittel vorgezogen. Das Pech sollte hart, aber nicht zu spröde und brüchig sein, der Theer wasserfrei, am besten alt und abgelagert. Das Mengenverhältniß zwischen Theer und Pech wechselt je nach der Herkunft des Theers, d. h. seinem specifischen Gewicht 2c. und läßt sich aus diesem Grunde ein genaueres Mischungsverhältniß nicht geben. Nach verschiedenen, in Gainsborough (England) ausgeführten, praktischen Versuchen hat sich das folgende Verhältniß als praktisch erwiesen:

Gewicht des Materials	180 t	
Angewandter Theer pro t	13 Gall.	= 59 Liter
Angewandtes Pech pro t	$2^1/_2$ „	= 11,35 „
	oder 26 lbs.	= 11,7 kg.

Die auf heißen Platten getrockneten Steine werden in conische Haufen gebracht, die mit der Theermischung übergossen und so lange durchgearbeitet werden, bis jeder Stein gründlich und gleichmäßig mit derselben überzogen ist. Man erzielt ein besseres Resultat, wenn man die getheerten Steine bedeckt längere Zeit (etwa einen bis zwei Monate) liegen läßt, da dann der Theer Gelegenheit hat, in die porösen Theile der Steine einzudringen und dieselben förmlich zu durchtränken.

Aus diesem Material wird dann eine 10 cm dicke Packlage auf dem Fundament angebracht und mit der Dampfwalze abgewalzt; eine Decklage aus hartem, aber ganz klein geschlagenem Material, genau behandelt wie die

[1]) Zeitschr. für Transportwesen u. Straßenbau 1898, S. 329.

vorige, wird in 25 mm Stärke aufgetragen und ebenfalls abgewalzt. Schließlich wird die ganze Oberfläche mit Kalkstein- oder Schlackenstaub bestreut und die Straße etwa eine Woche gegen den Verkehr gesperrt. Die Arbeit sollte nicht während der Wintermonate vorgenommen werden; je wärmer das Wetter, desto größer ist die Garantie für eine gute Haltbarkeit der Straße. Die Kosten des Materials belaufen sich auf etwa 8,50 Mk. pro t. Derartige Asphaltmacadamstraßen kommen in England immer mehr auf und bewähren sich ausgezeichnet.

Der Steinkohlentheerasphalt (theils der eigentliche brai liquide, theils sehr weiches Pech) wird auch zur Fabrikation von Asphaltröhren verwendet, eine von Jaloureau eingeführte Industrie, worüber Behrens[1]) ausführlichere Mittheilungen gemacht hat. Man leitet ein 2 m breites, endloses, aus Hanf angefertigtes Papier durch eine in einen Ofen eingemauerte, halbcylinderförmige, horizontale Pfanne, welche mit heißem Pech angefüllt ist[2]). Eine sich darin bewegende Walze nimmt das sich mit Pech tränkende Papier auf und führt es zu einer kleineren Walze, welche den Kern des Rohres bildet, um welche es in etwa 100 Lagen über einander gewickelt wird. Sobald die nöthige Wandstärke erreicht ist, wird, unter gleichzeitiger Bestreuung mit feinem Sande, durch eine Walzenpresse ein bedeutender Druck auf das Rohr ausgeübt und dadurch dessen Dichte und Homogenität vermehrt. Nach kurzer Abkühlung in kaltem Wasser wird der (zu diesem Behufe vor dem Gebrauche mit Schmierseife bestrichene) Walzenkern durch einen Krahn entfernt und das Rohr nochmals in Wasser abgekühlt.

Verbunden werden die Asphaltröhren durch aufgesetzte eiserne Flansche oder durch Muffen, welche aus einem kurzen Stücke weiteren Asphaltrohres gebildet sind, und auf dem Rohre durch ein Gemisch von Pech und Schwefel befestigt werden; oder auch durch zehn- bis zwölfmalige Umwickelung mit in geschmolzenes Pech getauchte Leinwandstreifen. So werden auch die nöthigen Kniestücke und Krümmer, oft erst bei der Verlegung der Röhren, ausgeführt.

Je nach der Natur des angewandten Pechs haben die Röhren verschiedene Eigenschaften, was man für ihre Verwendung berücksichtigen muß. Bei sehr weichem, ölhaltigem Pech widerstehen die Röhren sehr gut dem Durchdringen von Wasser, sind also namentlich vorzüglich für Leitungen in sumpfigem Erdboden; die aus härterem Pech leisten größeren Widerstand gegen Formänderung durch höhere Temperatur. Selbstverständlich können Asphaltröhren nur zur Leitung von kalten Flüssigkeiten oder Gasen verwendet werden; aber unter dieser Beschränkung sind sie meist mit großem Vortheil zu gebrauchen, sowohl wegen ihrer relativen Wohlfeilheit, als in Folge ihrer speciellen Eigenschaften. Sie widerstehen einem Druck von 33 Atmosphären von innen nach außen; sie sind elastisch genug, um bei etwaigen Bodensenkungen an den Verbindungen

[1]) Dingl. Journ. 208, 377. — [2]) Daß hier nicht eigentliches Pech gemeint sein kann, sondern nur „brai liquide“ oder sehr weiches Pech, geht daraus hervor, daß bei der Temperatur, bei welcher auch nur gewöhnliches „weiches Pech“ hinreichend flüssig ist, das Papier schon verändert werden würde.

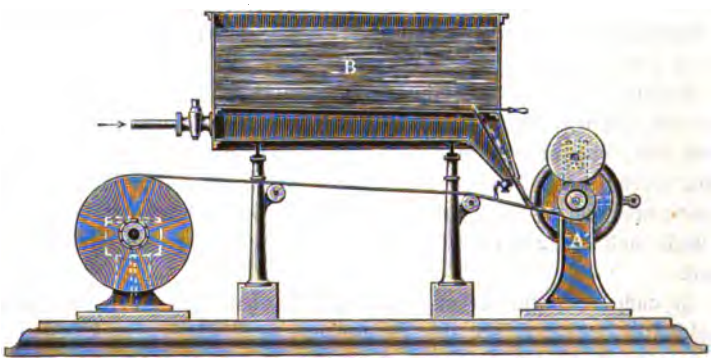
nicht zu brechen, bieten Schutz gegen Frost durch ihre schlechte Wärmeleitung, werden durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht angegriffen und können in jeden beliebigen Boden gelegt werden. Ihre Hauptanwendung ist die zu Wasser-, Säure- und Gebläseleitungen, Wetterlutten, zur Aufnahme von unterirdischen Telegraphenleitungen, als Sprachröhren. Auch für Gasleitungen werden sie verwendet, dann aber stets mit einem Kern aus Eisenblech oder Glas.

Solche Asphaltröhren, und aus ihnen durch längsweises Durchschneiden erhaltene Rinnen von halbkreisförmigem Querschnitt bewähren sich sehr gut zur Ableitung von sauren Flüssigkeiten in chemischen Laboratorien und Fabriken, so lange man sie keiner Erwärmung aussetzt.

Eine andere Art Röhren wird aus jedenfalls etwas härterem Pech, durch Mischen mit Kies und Gießen in Formen gemacht, wobei man ein dünnes Blechrohr als Kern benutzt; die Oberfläche wird mit Kies überzogen, welcher in die noch warme Masse eingedrückt oder eingewalzt wird. Diese von Chameroy fabricirten Röhren werden in Paris vielfach als Wasserleitungsröhren angewendet.

Ein Verfahren zur Herstellung von Röhren mit Glaskern und einer Hülle aus Papier und Holzcement oder weichem Pech hat sich Doehring[1])

Fig. 125.



patentiren lassen. Er erzielt damit ein Rohr, dessen Innenfläche von den durchströmenden Flüssigkeiten nicht angegriffen wird und dem Glase gegenüber eine sehr bedeutende Festigkeit besitzt. Zur Ausführung des Verfahrens dient der in Fig. 125 dargestellte Apparat, in der Hauptsache bestehend aus der Wickelvorrichtung *A* und dem heizbaren Holzcementbehälter *B*, dessen Details aus der Zeichnung ohne Weiteres ersichtlich sind.

Bei sämmtlichen Asphaltröhren darf man nie aus den Augen lassen, daß sie durch den Einfluß der Wärme bedeutende Formänderungen erleiden.

Nach Behrens (a. a. O.) bereitet man auch Asphaltpapier als Surrogat des Wachspapiers. Man läßt gewöhnliches Packpapier von einer

[1]) D. R.-P. Nr. 36666, 1885.

Rolle über einen erwärmten Tambour gleiten, auf welchem eine Abstreichvorrichtung angebracht ist. Vor diese fließt geschmolzenes Pech, welches daselbst eine Höhe von 4 cm einnimmt. Das mit einer dünnen Lage Pech überzogene Papier läuft dann noch über einige Walzen und wickelt sich auf eine letzte Rolle auf. Man macht auf ähnliche Weise auch das sogenannte Doublepapier, bei welchem eine Schicht Pech zwischen zwei Flächen Papier liegt; dieses wird zum Bekleben feuchter Wände vielfach benutzt.

In nicht unbedeutenden Mengen findet weiches Steinkohlentheerpech auch Verwendung zur Isolirung unterirdischer Kabel, welche in hölzerne Rinnen eingelegt werden, die man nachher mit flüssigem Pech ausgießt. Eine hierher gehörige Erfindung ist Albert Lessing[1]) durch D. R.-P. Nr. 98 278 geschützt worden. Die Erfindung bezweckt, dadurch eine nutzbringende Verwerthung des Steinkohlentheerpechs ꝛc. zu erzielen, daß die darin enthaltenen löslichen und isolirend gegenüber dem elektrischen Strome wirkenden Bestandtheile von den suspendirten, unlöslichen und gut leitenden Bestandtheilen getrennt werden. Zu diesem Behufe wird das Pech in geeigneten Lösungsmitteln gelöst, und die gut leitenden Bestandtheile durch Filtration abgeschieden. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleiben die löslichen und isolirend wirkenden Bestandtheile als plastische, ihrem Zwecke entsprechende Masse.

Die Destillation des Pechs.

Schon lange, ehe die technische Bedeutung des Anthracens erkannt worden war, sind viele Versuche gemacht worden, um die Destillation des Theers nicht mit dem Pech zu beendigen, sondern auch aus diesem noch weitere Producte zu gewinnen. Hierzu veranlaßte der Umstand, daß die Verwendungen des Pechs mit Ausnahme derjenigen für die Briquettesfabrikation nur sehr wenig von der großen producirten Menge desselben consumiren, und daß eine so einseitige Abzugsquelle, wie die Briquettesindustrie, leicht zu Stockungen des Absatzes führt. Es lag also nahe, die Destillation so weit zu treiben, bis alles irgend Flüchtige abgeschieden ist und schließlich nur noch Koks zurückbleibt, für welchen ja immer Absatz gefunden werden kann. Der Antrieb hierzu wurde noch viel größer, als mit der Entdeckung des künstlichen Alizarins das Anthracen weitaus der werthvollste Bestandtheil des Steinkohlentheers wurde. Man glaubte, daß im Pech noch viel Anthracen stecke, und durfte hoffen, es noch mit Vortheil daraus zu gewinnen.

Das Nächstliegende, nämlich die Destillation in der Theerblase, gleich bis zu Koks zu führen, ist durchaus unthunlich. Gußeisen, dessen Nachtheile für Theerblasen ohnehin S. 309 angeführt worden sind, kann im Allgemeinen nicht für Theerdestillation angewendet werden, und Schmiedeeisen würde sehr bald durchbrennen; auch wäre das Aushauen des Koks aus den Theerblasen eine gar zu kostspielige Arbeit, abgesehen von der enormen Abnutzung des Eisens der Blasen. Ein Vorschlag von Puls[2]), dem Theer erdige Sub-

[1]) Archimedes, Deutsches Patentblatt 1898, S. 428. — [2]) Engl. Pat. Nr. 1910, vom 23. Aug. 1858.

stanzen beizumengen, damit der glühend in der Retorte zurückbleibende Rückstand nicht an diese anbacke, sondern sich leichter herausziehen lasse (wobei, um alles Andere zu übergehen, der Koks verloren gehen würde), verdient keine ernstliche Besprechung.

Man muß daher jedenfalls so verfahren, daß man den Theer in Blasen von gewöhnlicher Form bis zu Pech destillirt, und dieses dann in besonderen Gefäßen weiter destillirt, sei es, daß es in erstarrtem Zustande chargirt, oder daß es gleich flüssig aus der Theerblase in den Pechofen eingelassen wird. Die Destillation des Pechs findet statt in gemauerten Muffeln, oder in Gasretorten aus Chamottemasse, oder in Eisengefäßen von verschiedener Form.

Die gemauerten Verkokungsöfen, welche früher öfters angewendet wurden, sollen hier nur kurz beschrieben und nicht erst abgebildet werden[1]), da sie sich in der Praxis nicht bewährt haben. Es sind Muffeln von etwa 4,5 m Länge, 1,8 m Breite und 1,8 m Höhe bis zum Gewölbescheitel, mit Feuerung nur unter der Sohle, vermittelst zickzackförmig hin- und herlaufender Canäle. Die Sohle ist nach unten gewölbt, damit das geschmolzene Pech nicht so leicht ausläuft. An jeder Stirnseite, etwa in der Mitte der Höhe, befindet sich die Arbeitsöffnung, welche beim Betriebe fest verschlossen wird. Die Dämpfe werden durch ein in das Ofengewölbe eingesetztes Gußeisenrohr von 27 m Länge abgeführt und durch bloße Luftkühlung verdichtet. Meist sind zwei Oefen an einander gebaut. Jeder Ofen wird mit zwei Tonnen Pech beschickt, die Seitenthüren dann mit Eisenplatten verschlossen, und wie Gasretortendeckel verkittet und verschraubt. Schon vorher war das Feuer angezündet worden; daher erscheinen bald flüchtige Producte, welche sich in dem Kühlrohr verdichten und in einem Behälter ansammeln. Das zuerst kommende Oel ist ähnlich den letzten Destillaten aus der Theerblase; die darauf folgenden Portionen aber sind mehr schleimig, sehr dunkel und brenzlich. Nach 12 Stunden, wenn die Destillation fast zu Ende ist, erscheinen große Mengen von schweren, gelben Dämpfen, welche sich theilweise zu einer sehr dicken, klebrigen Masse condensiren; zuweilen geben sie eine rothgelbe, pulverige Substanz, welche, der Luft ausgesetzt, bald weich und klebrig wird und namentlich viel Chrysen und Pyren (jedenfalls noch andere Kohlenwasserstoffe) enthält. Wenn nichts mehr destillirt, öffnet man mit Vorsicht die beiden Endthüren, worauf die im Inneren der Muffel noch befindlichen Dämpfe Feuer fangen und die am Gewölbe und den Seiten des Ofens angesetzte Kohle verbrennt. Der durch die Thüren jetzt hervorbringende dicke Rauch wird durch einen Gasfang abgesaugt und in den Schornstein geführt. Der kalte Luftstrom bewirkt, daß die auf der Ofensohle befindliche Kohlenschicht in Stücke zersplittert, was von dem Arbeiter noch durch Eisenhaken unterstützt wird; der Koks wird noch glühend aus dem Ofen gezogen und erlischt wegen seiner großen Dichtheit bald, ohne daß durch Verbrennung große Verluste entständen; übrigens löscht man ihn besser gleich

[1]) Ausführliche Beschreibungen mit Abbildungen finden sich in Ronald's und Richardson's Chemical Technology I, 541, und in Lunge's „Destillation des Steinkohlentheers", Braunschweig 1867, S. 61 ff.

mit Wasser ab. Er ist voll von kleinen blasigen Höhlungen, die in Folge des Entweichens der Gase aus der teigigen Masse entstehen. Die durch das Verbrennen des angesetzten Rußes entstehende Hitze erhält den Ofen glühend und bewirkt, daß man für die nächste Operation nur sehr wenig Brennmaterial braucht. Aus 100 Thln. Pech erhält man 25 Thle. Oel, welches dem Kreosotöl zugemischt, oder besonders als Schmieröl (geringer Qualität) verkauft wurde, neben 50 Thln. Koks; 25 Thle. gehen verloren. — Diese Angaben dürften etwas zu günstig lauten; es geht in den gemauerten Oefen durch Undichtheit stets viel Pech verloren, und man erhält auch sonst mehr Gas und weniger Oel, als in Eisenretorten.

Von neueren Angaben über diesen Gegenstand, welche seit der Erfindung des Alizarins datiren, wollen wir zunächst einen Bericht anführen, welchen Behrens[1]) über von ihm in großem Maßstabe ausgeführte Versuche macht. Er benutzte eine gußeiserne Retorte in Form eines liegenden Kastens, 4 m lang, 1,10 m weit und 1,10 m hoch, bestehend aus einer Anzahl (16) von durch Flanschen und Schrauben zusammengefügten Platten, mit Verbindung durch Rostkitt. Die vordere und hintere Oeffnung waren durch eiserne, oben mit einer auf Schienen laufenden Welle versehene, und mit Kalkbrei verkittete Thüren verschlossen. Oben auf der Retorte war ein Mannloch zum Füllen mit festem und ein Hahn zum Einlassen von flüssigem Pech vorhanden, ferner ein Sicherheitsventil und ein Helmrohr. Letzteres führte durch ein 0,15 m weites Rohr zu einem verschlossenen Eisenkasten, unten mit S-förmigem Ausflußrohr und oben mit einem Rohre versehen, welches die noch nicht verdichteten Wasserdämpfe und andere flüchtigere Producte in eine Kühlschlange führte. Die Retorte ruhte auf einem flachen, oben geebneten Gewölbe, unter welches die Flamme des vorn angebrachten Feuerraumes strich; hinten theilte sich diese in zwei Theile, kam in einem unteren Canale auf beiden Seiten des Ofens zum Vorderrande der Retorte zurück und entwich durch ähnliche obere Seitencanäle nach hinten und in den Schornstein.

Anfangs kommt noch etwas Wasser, namentlich bei feuchtem Pech, und man muß dann behutsam feuern, um ein Uebersteigen zu vermeiden. Sobald aber das Pech ins Kochen geräth, verdichten sich die Oele, und die Destillation geht selbst bei mäßigem Feuer so geschwind, daß man in drei bis vier Stunden eine Beschickung von drei Tonnen Pech abtreiben kann, welche 700 bis 800 kg Oel ergiebt. Die Oele werden gleich in zwei Theile getheilt, nämlich die die zuerst kommenden als anthracenhaltig, und die später kommenden, sehr fetten, als Schmieröl resp. Schmiere. Ganz von Anfang an kommen Wasserdampf, Gase [namentlich Ammoniak[2]) und Wasserstoff], Benzol und flüchtige, naphtalinhaltige Oele von 0,97 specif. Gewicht. Sobald zwei Drittel des Oeles überdestillirt sind, tritt die Koksbildung ein; die Masse schwillt auf und bei starker Füllung der Retorte muß jetzt das Feuer vorsichtig geschürt werden. Wenn die Oelproduction sich ihrem Ende nähert, nehmen auch die leicht siedenden

[1]) Dingl. Journ. 208, 371. — [2]) Auch Watson Smith hat die Entwickelung von Ammoniak beim Verkoken des Pechs bemerkt.

Kohlenwasserstoffe ab, während die Bildung von Wasserdampf und Gasen noch steigt. Endlich bekommt man ein sublimirtes, rothgelbes, harziges Product, welches nach und nach wieder verschwindet, und zuletzt hört die Gasentwickelung ganz auf.

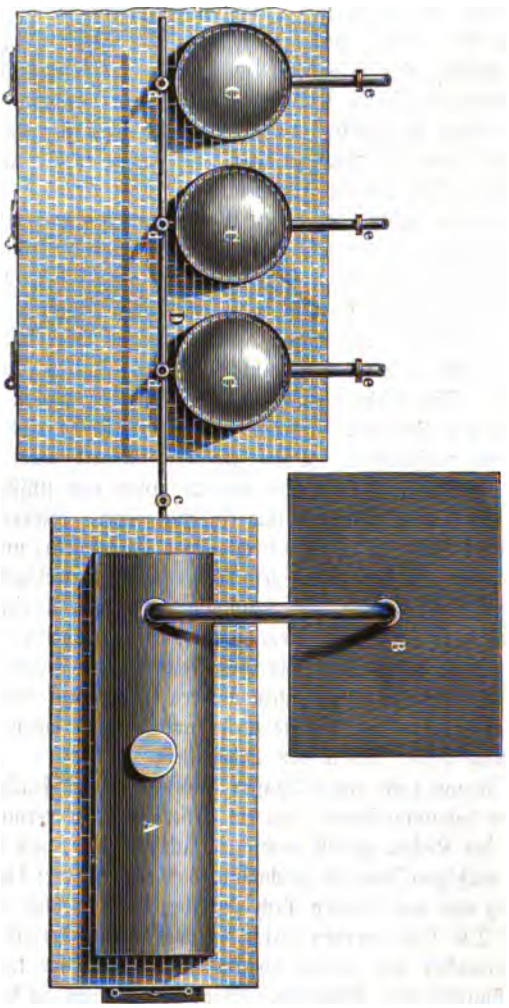


Fig. 126.

Die Retorte wird jetzt behutsam geöffnet und das daraus entweichende Gas angezündet; sonst findet bei Zutritt von Luft eine Explosion statt. Es werden gewonnen:

Anthracenhaltige Oele	27 bis 30 Proc.
Chrysen- und pyrenhaltige Oele	
Sublimirtes rothgelbes Harz	
Koks	48 „ 52 „
Gase, Wasserdampf und 0,2 Proc. leichtes Oel	25 „ 28 „

Das rohe Anthracenöl lieferte beim Behandeln mit Alkalien 3 Proc. eines darin-löslichen und durch Schwefelsäure abscheidbaren Oeles, welches bei der Destillation 8 Proc. Wasser, dann allmälig immer dickflüssigere Oele und

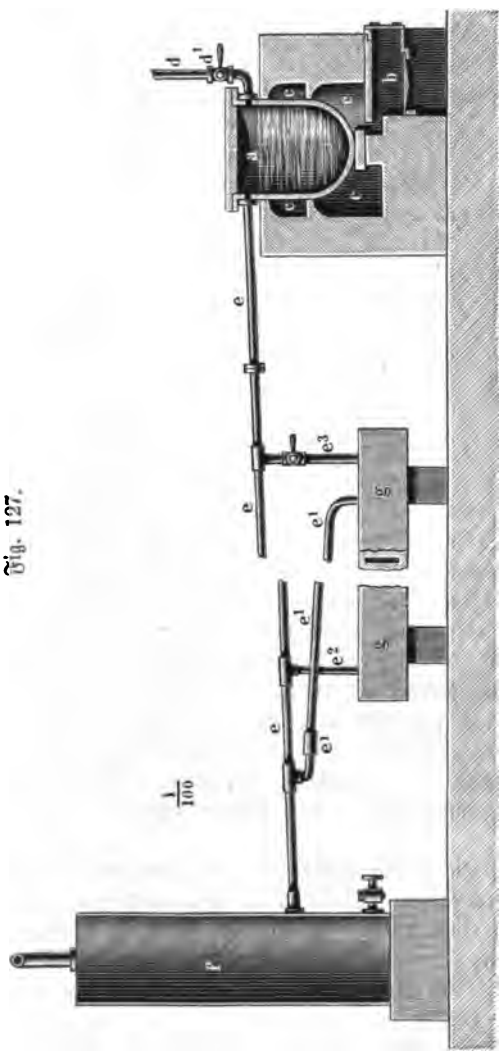


Fig. 127.

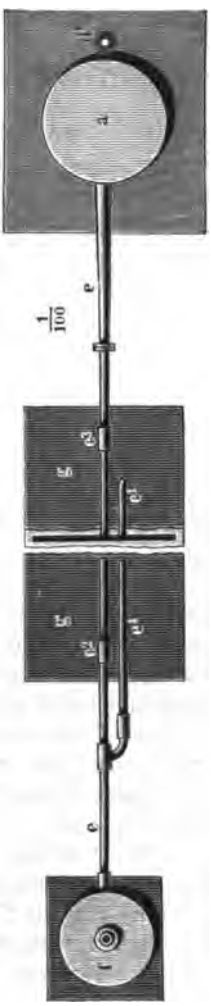


Fig. 128.

über 360° eine durchsichtige, weinfarbene, feste Masse ergiebt; zurück bleibt ein wenig Kohle.

Der im Folgenden beschriebene und in den Fig. 126 bis 128 abgebildete Apparat von Fenner und Versmann für die Verkokung des Pechs ist in England in großem Betriebe thätig gewesen. Der Theer wird zunächst in irgend einer der gewöhnlichen Blasen destillirt; die hier angegebene Form,

Fig. 126 *A*, ist die eines liegenden Cylinders. *B* ist die Condensationsvorrichtung für Leichtöl und Kreosotöl. Wenn man, wie gewöhnlich, bis zum weichen Pech gekommen ist, wird dieses durch den Hahn *c* sofort in das Hauptrohr *D* und durch einen der Hähne *dd* in irgend eine der gußeisernen Pechretorten *C C* abgelassen; *ee* sind die Dampfabzugsröhren der letzteren. Fig. 127 und 128 geben eine nähere Veranschaulichung der Pechretorten und der dazu gehörigen Verdichtungsvorrichtungen. Wenn die Retorten so eingemauert sind, wie hier angegeben, sollen sie fünf bis sechs Jahre dauern, wobei sie alle drei Tage je eine Charge von $1^1/_2$ bis 2 Tonnen Pech abdestilliren. Die Destillation selbst dauert einen Tag, das Abkühlen, Leeren und Füllen zwei Tage. Für 10 Tonnen Pech pro Tag braucht man daher drei Batterien von je sechs Retorten, jede 1,2 m im Durchmesser und 1,4 m tief (im Lichten). *a* ist die gußeiserne Retorte, *b* der Feuerraum, *cc* die Feuerzüge, *d* Pecheinflußrohr mit dem Hahn d^1; *e* Dampfableitungsrohr, $e^1 e^2 e^3$ Zweigröhren zum Abflusse des Condensirten in den Behälter *g*; *f* Condensationskammer. Die Condensation findet ausschließlich durch Luftkühlung statt, zum Theil im Rohre *e*, zum Theil in der Kammer *f*. Die Dampfentwickelung wird sehr befördert, wenn man in der Retorte *a* durch einen an der Kammer *f* angebrachten Exhaustor ein theilweises Vacuum hervorbringt; dagegen nutzt das Durchblasen von heißer Luft oder Dampf durch das Pech nichts (vergl. S. 352). Gegen Ende der Destillation öffnet man successive die Zweigröhren $e^1 e^2 e^3$, um den sich condensirenden Körpern eine so schnelle und leichte Passage als möglich in den Behälter *g* zu eröffnen. Ohne dieses könnte sich das Rohr *e* leicht verstopfen.

Nach Fenner und Versmann soll das zwischen 315 bis 370° Uebergehende sehr viel Anthracen, aber wenig Naphtalin oder Chrysen enthalten; vorher, zwischen 260 und 315°, kommt meist Naphtalin, nachher, über 370° hinaus, kommen weniger flüchtige Körper als Anthracen. Nach Versmann ist vermuthlich das Anthracen in dem Pech nicht präexistirend, sondern wird erst in der hohen Temperatur der Retorte gebildet. Die Destillate geben beim Stehen einen Absatz, aus welchem durch die im nächsten Capitel zu beschreibenden Operationen Rohanthracen gewonnen wird. Das übrig bleibende Oel ist ein gutes Schmieröl.

Man kann die Retorten, wie sie hier beschrieben sind, auch zur Destillation von angekauftem Pech verwenden. Dieses wird dann in kleine Stücke zerbrochen und mit Oelen von einer früheren Destillation, oder mit trockener, absorbirender, kohliger Substanz gemengt. Dies geschieht, um zu vermeiden, daß die vorhandene Feuchtigkeit ein Aufschäumen und in Folge davon eine Verstopfung der Abzugsröhren bewirkt.

Man soll auf diesem Wege, nach den Patentträgern, aus gewöhnlichem Pech im Durchschnitt 2 Proc. Rohanthracen von 30 bis 60 Proc. erhalten. Da nun gewöhnlicher Theer etwa 0,5 Proc. Rohanthracen und 67 Proc. Pech liefert, welche letzteren bei der Destillation noch einmal $2 \times 0{,}67 = 1{,}33$ Proc. Anthracen geben, so erhielt man im Ganzen 1,85 Proc. Anthracen, also fast das Vierfache der sonst gewonnenen Menge. Leider ist jedoch das „Pech-Anthracen" so sehr mit Chrysen ꝛc. verunreinigt, daß die Alizarinfabrikanten

es nicht gut reinigen können und es meist um keinen Preis verwenden wollen; aus diesem Grunde sind mehrere Processe entstanden. Wenn man daher gezwungen ist, das Pech zu destilliren, wie es hin und wieder durch locale Absatzschwierigkeiten geboten ist, so bleibt kaum etwas Anderes übrig, als sich mit der Verwendung der Destillate als Schmiere zu begnügen, wenigstens bis bessere Reinigungsmethoden des Pechanthracens gefunden sein werden. Die Fabrikation von Pechanthracen scheint gar nicht mehr betrieben zu werden, und ist dies um so natürlicher, als bisher das in England allein gewonnene Anthracen für alle Alizarinfabrikanten der Welt mehr als ausreicht.

Uebrigens hat man sich jedenfalls sehr großen Illusionen über den Gehalt des Pechs an Anthracen hingegeben. Watson Smith[1]) konnte z. B. aus gewöhnlichem Hartpech durch Destillation, Mischen des Destillats mit Mutterölen und nochmalige Destillation nur 0,556 Proc. vom Pech, oder 0,33 Proc. des Theers an Rohanthracen (von unbestimmtem Gehalte) erhalten.

Der oben (S. 352) angeführte Vorschlag von E. Kopp könnte auch auf dieses Capitel bezogen werden.

Man behauptet zuweilen, daß seit der Einführung des Dampfes im letzten Stadium der Theerdestillation gar kein Anthracen mehr im Pech bleibe; aber dies ist doch unwahrscheinlich, und ist jedenfalls unbewiesen.

Die bei der Pechdestillation gewonnenen Koks sind bei richtiger Behandlung, aber nur bei solcher, sehr gut. Näheres hierüber hat Behrens (a. a. O.) angegeben. Die Beschaffenheit der Koks hängt von der Temperatur ab, bis zu welcher man geheizt hat, und von der Dauer, während welcher diese unterhalten worden ist. Sind beide ungenügend, so erhält man eine matte, schwärzliche, durch wenige Spalten getrennte, compacte Masse. Beim Oeffnen der Retorte entzündet sich dieser Koks und brennt mit leuchtender Flamme, welche durch die Spalten der Masse hervortritt. Auch wenn man durch solches Ausbrennen eine etwas vollständigere Verkokung erzielt und die Spalten vermittelst eines Brecheisens noch vermehrt, fällt doch die Qualität des Productes sehr gering aus. Der Pechkoks hat nämlich im höchsten Grade die Eigenschaft, wenn er nicht von vornherein sehr hart gebrannt ist, im Feuer fast zu Pulver zu zerfallen. Daher besitzt ein auf obige Weise nachträglich ausgebrannter Koks äußerst wenig Cohäsion; außerdem haftet er sehr stark an den Wänden der Retorte, so daß schon beim Losbrechen und Herausziehen sehr viel Staub erzeugt wird. Der nicht ausgeglühte Koks muß nach dem ersten Löschen von Zeit zu Zeit bis zur fast völligen Abkühlung mit Wasser begossen werden, da er sehr leicht wieder in Gluth geräth und mit Flamme brennt. Um harte Koks zu bereiten, muß man nach dem Verschwinden der am Ende der Destillation entweichenden rothen Dämpfe die Temperatur im Inneren der Retorte bis zur hellen Rothgluth steigern und diese mindestens acht Stunden unterhalten. Eine vollständige Operation währt dann etwa 24 Stunden. Hart gebrannter Koks haftet nur sehr schwach an den Wänden der Retorte, besitzt eine große Cohäsion und tritt in zersplitterten, prismatisch stengeligen Stücken

[1]) Privatmittheilung.

auf, die fast ohne Hülfe des Brecheisens aus der Retorte gezogen werden können. Auch geräth er nach dem ersten Löschen nicht wieder ins Glühen. Er ist hellgrau, sehr dicht und zerfällt nicht im Feuer. Behrens stellte mit solchem Koks in englischen Eisenwerken verschiedene Versuche mit folgenden Resultaten an. Die Versuche, ihn statt Holzkohlen in Kupolöfen zum Schmelzen von Gußeisen oder zum Affiniren des Schmiedeeisens auf Herden anzuwenden, fielen ungünstig aus; im letzteren Falle ließ sich die Schlacke schlecht vom Eisen trennen. Dagegen taugt hartes Pech sehr gut zum Feinen des Roheisens nach englischer Methode, wozu sonst Gaskoks verwendet werden, und das gefeinte Eisen gab nachher im Puddelofen sehr schönes Stabeisen. Auch zu Schmelzprocessen in Tiegeln ist der Koks sehr brauchbar.

Nach Staveley[1]) enthält Pechkoks nur 0,11 bis 0,12 Proc. Schwefel und 2,43 bis 2,50 Proc. Asche; er zerfällt nicht, selbst bei monatelangem Aussetzen im Freien, da kein Schwefeleisen darin ist, und übertrifft an Härte, Dichtigkeit, Heizkraft und Tragfähigkeit selbst den besten Durham-Koks.

Eine Hauptschwierigkeit für die Destillation des Steinkohlentheerpechs, welche es verhindert, daß diese Operation in weitem Umfange ausgeführt wird, ist der Mangel eines passenden Retortenmateriales. Gemauerte Muffelöfen sind zu undicht; thönerne Retorten erheischen im Verhältniß zu der darin verarbeiteten Menge Pech zu viel Brennmaterial; Gußeisen wird durch die Hitze und das Pech selbst rasch zerstört. Allerdings behaupten Fenner und Versmann von ihrer oben abgebildeten Construction das Gegentheil. So viel uns bekannt geworden ist, wird die Destillation des Pechs zur Zeit nirgends geübt.

Nach einem neuerdings in Deutschland genommenen Patente von Cyrus M. Warren (Nr. 12 933, 16. Juli 1880) soll man den Theer in gewöhnlicher Weise auf hartes Pech destilliren; wenn man bis zu diesem Punkte gekommen ist, soll man dem heißen Pech in der Blase Petroleumrückstände zusetzen und nochmals so viel Oel abdestilliren, als das Gewicht der zugesetzten Petroleumrückstände beträgt. Aus dem hierbei resultirenden Oele scheidet sich Anthracen aus, welches Paraffin beigemengt hält und davon durch warmes Pressen befreit wird. (Es ist sehr zu bezweifeln, daß dieses Verfahren erheblich viel und brauchbares Anthracen geben wird, da die Alizarinfabrikanten nichts mehr als Paraffin fürchten.)

Rationeller erscheint das englische Patent von Wischin (Nr. 1980, 1880), wonach man im letzten Stadium der Destillation des Theers geringwerthige schwere Theeröle selbst, am besten erhitzt, allmälig einführt, um durch deren Dämpfe das Anthracen mit fortzuführen, ohne der Qualität des Pechs zu schaden.

Nach Watson Smith[2]) zeigt sich beim Verkoken von Theerpech ein deutlicher Geruch nach Ammoniak, aber erst beim Erkalten, auch in trockener Luft, lange, nachdem alle Kohlenwasserstoffe überdestillirt sind. Alder Wright (a. a. O.) bemerkt, daß daneben auch der Geruch nach Cyan auftritt.

---

[1]) Chem. News 43, 228. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 119.

Ein Versuch, den Behrens (a. a. O.) anstellte, das Pech zur Gasfabrikation zu verwenden, indem er es geschmolzen durch ein hellrothglühendes eisernes Rohr laufen ließ, ergab durchschnittlich aus 1 kg Pech 250 Liter Gas, dessen Leuchtkraft aber fast gleich Null war. Es ist schwefelhaltig und besteht hauptsächlich aus Wasserstoff, hat daher wenig-Werth für die Leuchtgasfabrikation.

Balfour und Lane (Engl. Pat. Nr. 12721, 1886) setzen zu der Kohle bei der Gasfabrikation 5 bis 10 Proc. Pech, um ein benzolreicheres Gas und dichteren, schwefelarmen Koks zu bekommen. Die Verbesserung des Gases scheint nach Obigem sehr zweifelhaft.

Kraemer (a. a. O.) schlägt vor, das überschüssige Pech zu verkoken, etwa so, daß man es der in Koksöfen zu vergasenden Kohle in kleinem Procentsatz zugiebt. Versuche mit diesem Verfahren in oberschlesischen Kokereien haben einen reinen Koks von ausgezeichneter Qualität ergeben.

Wenn man das Pech in keiner anderen Weise verwerthen kann, läßt sich dasselbe zu Ruß verbrennen. Die dazu bestimmten Oefen und Condensationskammern gleichen ganz den S. 284 u. f. für Verbrennung von Theer zu demselben Zwecke beschriebenen. Nur muß man, da das Pech fest ist, dasselbe von Zeit zu Zeit in Stücken auf die glühende Eisenplatte werfen, wo es verbrennen soll. Es ließe sich auch wohl über derselben ein Gefäß anbringen, in welchem das Pech durch den darunter vor sich gehenden Verbrennungsproceß flüssig erhalten und durch ein Ventil am Boden continuirlich auslaufen gelassen wird. Nach Thenius (S. 136, l. c.) bekommt man aus 500 kg Pech 200 kg verschiedene Rußsorten (was sicher viel zu hoch gegriffen ist) und 200 kg koksartige Rückstände, welche mit Hammer und Stemmeisen herausgeschlagen werden müssen und als Feuerungsmaterial dienen. Zusammen mit dem Pech kann man auch trockene, natronhaltige Rückstände von den Reinigungsoperationen der verschiedenen Rohöle verbrennen, wenn solche abfallen; meist ist dies nicht der Fall, da man die Alkalien in wässeriger Lösung anwendet.

Es verdient an dieser Stelle schließlich noch besonders hervorgehoben zu werden, daß sowohl der Koks, welcher bei der Destillation des Pechs resultirt, als auch der Kohlenrückstand bei seiner Verbrennung auf Ruß in letzter Zeit ein sehr gesuchtes Rohmaterial zur Herstellung galvanischer und elektrischer Kohlen geworden sind.

Untersuchung des Pechs.

Man untersucht dieses gewöhnlich auf seinen Erweichungs- oder Schmelzpunkt:

Weiches Pech (brai gras) erweicht bei 55°, schmilzt bei 65°.
Mittelhartes Pech erweicht bei 75°, schmilzt bei 100°.
Hartes Pech erweicht bei 100°, schmilzt bei 150 bis 200°.

Eine praktische Probe ist die, daß man das Pech zwischen den Zähnen knetet. Geht das leicht an, so ist es weich, geht es schon schwerer, so ist es mittelhart, und zerfällt es dabei zu knirschendem Pulver, so ist es hart. Das weichere Pech ist glänzender und schwärzer als das ganz harte, welches schon

mehr ins Graue spielt und matter ist. Zuweilen ist letzteres auch schon etwas porös; wenn dies zu weit geht, so ist schon ein Uebergang zu Koks da, und das Pech kaum mehr zu Briquettes zu verwenden. Das specifische Gewicht von hartem Pech ist etwa 1,3.

Eine Probe, um sich davon zu überzeugen, ob das Pech für die Briquettesfabrikation recht ist, besteht darin, daß man ein Stück von etwa 100 mm Länge und 12 mm Dicke zwei Minuten lang in Wasser von 60° hält; beim Herausnehmen sollte es sich biegen lassen, ohne zu brechen. Zuweilen wird auch verlangt, daß es sich schon bei 55° leicht spiralig drehen lassen sollte.

Herrn J. G. Holmes (Chemiker der Fabrik von Burt, Boulton & Haywood) verdanken wir folgende Notizen über die Untersuchung von Pech. Man nimmt mehrere Stücke Pech von verschiedenen Stellen des Musters und schneidet sie in Stücke von circa 13 mm Würfel, die man dann auf Drähte steckt, welche man vorher erhitzt und in das Pech hineindrückt. Die Stücke werden dann in ein 500 ccm Wasser enthaltendes Gefäß eingesenkt und die Temperatur ganz allmälig erhöht, so daß sie alle Minuten um 5° steigt. Das Thermometer wird so eingeführt, daß sich sein Gefäß 4 oder 5 cm vom Boden des Gefäßes befindet; die Würfel sollen in einer Ebene mit dem Thermometergefäß schweben. Sowie die Temperatur steigt, nimmt man von Zeit zu Zeit die Würfel heraus und quetscht sie mit den Fingern zusammen. Man notirt die Temperaturen, bei denen sich folgende Erscheinungen zeigen:

1) Erweichung,
2) starke Erweichung,
3) Schmelzung.

Als 1) Erweichungspunkt sieht man die Temperatur an, bei welcher sich das Pech mit Leichtigkeit mehrmals spiralig herumdrehen läßt; 2) starke Erweichung wird angenommen, wenn es schon einem leichten Fingerdrucke nachgiebt; 3) Schmelzung, wenn das Pech von dem Drahte herabtropft.

Fig. 129.

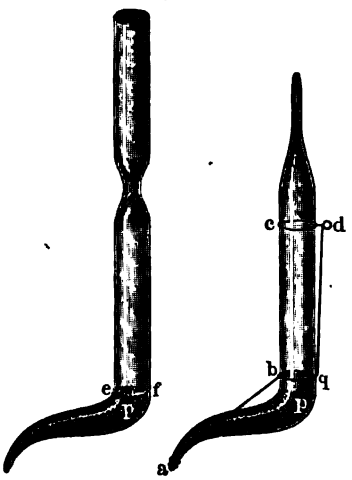
Genauere Resultate erhält man auf folgendem Wege, welcher in französischen Fabriken üblich ist. Der Blechcylinder, Fig. 129, enthält eine wagerechte Zwischenwand, in welcher fünf unten geschlossene Röhren eingelöthet sind. Das Mittelrohr dient zur Einführung eines Thermometers, die vier anderen zur Aufnahme von gemahlenem und gesiebtem Pech. Durch das Sieben muß man sowohl die groben Theile als auch den Staub entfernen. Das Pechpulver wird durch eine gestielte eiserne Scheibe von bestimmtem Gewicht belastet, wobei die Durchbohrungen des oberen Deckels als Führungen für die Stiele und das Thermometer dienen. Der Cylinder wird nun mit Wasser bis etwas über die Röhren gefüllt und über einer Lampe erhitzt, bis die Scheiben in das geschmolzene Pech einsinken, welche Temperatur als Schmelzpunkt notirt wird.

Zur Bestimmung der Erweichungstemperatur verfährt Muck[1]) in folgender Weise: Aus den zu untersuchenden Pechproben werden cylindrische Stäbchen von 4 mm Durchmesser und 100 mm Länge hergestellt und diese auf 20 mm so umgekröpft, daß der kürzere Theil mittelst eines Gummiringes an dem Quecksilbergefäß des Thermometers befestigt werden kann, der längere Schenkel aber mit dem Thermometerrohr parallel steht. Das so montirte Stück wird in ein, zugleich mit einem verticalen Rührwerke versehenes, mit Wasser gefülltes Becherglas eingesenkt und so lange vorsichtig erwärmt, bis der längere Schenkel des Pechstäbchens sich umzubiegen beginnt. Diese Methode ist wohl eben so zuverlässig, wie jede der anderen zu gleichem Zwecke in Vorschlag gebrachten.

Buchanan[2]) klebt ein passendes Stück Pech an ein Thermometerrohr, das er in ein trockenes Reagensglas versenkt und im Wasserbade erhitzt. Das Pech erweicht zuerst und fällt dann ab, was man als Schmelzpunkt betrachtet. Auf diese Weise fand er den Schmelzpunkt von Hartpech bei 80°, den von mittelhartem bei 55° und den von Weichpech bei 50°.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Pechs und des Zustandes „flüssig" bedient sich E. Schenk zu Schweinsberg[3]) der folgenden Vorrichtung. Einer etwa 7 mm weiten und 25 cm langen Glasröhre giebt man durch Biegen und Ausziehen über der Gasflamme die in Fig. 130 dargestellte Form. Hierauf füllt man den unteren Theil bis zur Linie *ef* mit fein gestoßenem Pech *p*; falls das Pech zum Stoßen zu weich ist, formt man kleine Kügelchen und füllt damit den unteren gebogenen Theil der Glasröhre. Auf die Pechfüllung giebt man einen Tropfen Quecksilber. Hierauf zieht man den engen Theil der Röhre über einer Flamme zu einer Haarröhrchenspitze aus. An dem Apparat befestigt man einen Platindraht *a*, *b*, *c*, *d*, *q*, wobei *a* eine kleine Schlinge zur Aufnahme der Spitze des Glasrohres bildet, während der Draht bei *bq* und *cd* in Ringen um das Rohr geschlungen ist; bei *d* befindet sich außerdem noch eine Schlinge zum Durchstecken eines kleinen Glasstabes, welcher zum Aufhängen des Apparates in einem Becherglase mit Wasser dient. Neben dem Röhrchen wird ein Thermometer eingehängt, dessen Quecksilberkugel mit der Pechprobe in gleicher Höhe sich befindet. Man beginnt mit der

Fig. 130.



[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1889, Bd. 37. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1894, p. 1098. — [3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1890, S. 463; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 704.

sehr langsamen Erwärmung des Wassers und entfernt etwa aufsteigende Gasbläschen an dem Apparate mit Hülfe der Fahne eines Federkieles. Mit dem Steigen der Temperatur sintert das Pech zusammen, so daß die gesinterte Pechmasse ungefähr das halbe Volum einnimmt, als die ursprüngliche Füllung. Ist der Schmelzpunkt des Pechs erreicht, so giebt sich diese Erscheinung dadurch zu erkennen, daß ein Aufschwellen desselben stattfindet. Die beginnende Schmelzung kann am deutlichsten an der unteren Kniebiegung und der Spitze des Apparates wahrgenommen werden. Sobald die Erscheinung des Aufschwellens eintritt, liest man die Grade am Thermometer ab, welche nun den Schmelzpunkt des Pechs angeben. Nun setzt man die Erwärmung langsam fort, wobei das Pech im Röhrchen aufsteigt und der Quecksilbertropfen niedersinkt und bald von der flüssigen Masse umschlossen wird. Diesen Flüssigkeitszustand des Pechs, wobei der ganze untere Theil des Röhrchens mit flüssigem Pech und Quecksilber ausgefüllt ist, nennt Schenk zu Schweinsberg den „praktischen" Schmelzpunkt und liest die Temperatur, bei der diese Erscheinung eintritt, gleichfalls ab. Als weiches Pech bezeichnet er solches, dessen Schmelzpunkt unter 60° liegt, als mittelhartes solches vom Schmelzpunkt 60 bis 99° und als hartes solches, dessen Schmelzpunkt über 100° liegt.

O. Binder[1]) hält es für besser, zur Beurtheilung eines Briquettepechs Probebriquettes von etwa 2 cm im Durchmesser aus verschiedenen Mischungen desselben im Kleinen herzustellen und deren Verhalten zu prüfen. Hierzu hat er eine besondere Presse construirt, welche aus einem ausgebohrten Cylinder mit sechs seitlichen Bohrungen, welche durch Flammen geheizt werden können, besteht. In den Cylinder paßt ein Stempel, der mit einem Hebelarm mit Laufgewicht in Verbindung steht, wodurch jeder beliebige Druck auf die im Cylinder enthaltene Masse ausgeübt werden kann. Zum Versuche wird der Cylinder erhitzt, eine Mischung aus dem zu untersuchenden Pech mit Sand oder der zu briquettirenden Kohle hineingefüllt, der Bolzen auf die Mischung gedrückt und die Probe nach Entfernung des am Boden angebrachten Verschlußcylinders ausgestoßen. Vorher wird die Mischung aus Pech und Sand ꝛc. erhitzt, unter fortwährendem Umrühren mit einem starken Thermometer, bis das Gemisch schwarz erscheint; hierbei erfährt man zugleich die geeignete Temperatur für die betreffende Pechsorte. Nimmt man als Zusatz verschiedene Mengen von Pech, so findet man bald diejenige Quantität, mit der man feste, glatte Briquettes erzielt.

Zuweilen will man die flüchtigen (bituminösen) Bestandtheile des Pechs bestimmen. Man verfährt dann am besten wie bei der Untersuchung von Kohlen auf Koksrückstand. Man erhitzt 1 g fein gepulvertes Pech in einem etwa 30 mm hohen Platintiegel mit aufgelegtem Deckel mittelst eines guten Bunsenbrenners, anfangs gelinde, so lange noch Dämpfe und Flammen zwischen Tiegel und Deckel entweichen, und darauf so stark als möglich, im Ganzen etwa 20 Minuten. Das Gewicht des im Exsiccator erkalteten Tiegels er-

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1899, S. 279; Chem.-Ztg. 1899, Rep., S. 194.

giebt den Koksrückstand, welcher etwa 25 bis 50 Proc. des Pechs ausmachen wird.

Nach Muck (loc. cit.) hat diese Bestimmung für die Beurtheilung von Briquettespech keinen Werth. Die größte Bedeutung mißt er dagegen der physikalischen Beschaffenheit des Tiegelrückstandes bei. Ist derselbe gebläht, so „stehen" die aus dem betreffenden Pech fabricirten Briquettes nicht im Feuer, sondern zerfallen, was eine von den Briquettefabrikanten gefürchtete Erscheinung ist, die daher kommt, daß das sich aufblähende Pech die verkitteten Kohletheilchen aus einander treibt. Ist der Rückstand gesintert, so eignet sich das Pech zur Briquettefabrikation.

Muck hat seine Untersuchungen an 24 einzelnen Pechproben durchgeführt. Seine Beobachtungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt, aus welcher hervorgeht, daß Hartpech fast immer einen geblähten, Weichpech dagegen fast immer einen gesinterten Verkokungsrückstand liefert. Danach wäre also in der That entgegen der Ansicht von Preißig Hartpech das ungeeignetste Material zur Herstellung von Briquettes.

Laufende Nummer	Härtegrad	Erweichungstemperatur °C.	Verkokungsrückstand	
			Procent	Beschaffenheit
1.	Hart	110	58,50	Nicht gebläht
2.	Sehr hart . . .	über 100	50,09	Ziemlich gebläht
3.	Hart	100	36,64	Gebläht
4.	„	50	38,34	„
5.	Ziemlich hart . .	49—52	32,91	„
6.	„ „ . .	50	32,93	„
7.	Mittelweich . . .	55	58,89	Gesintert
8.	Hart	50	35,49	Gebläht
9.	Ziemlich hart . .	45—47	47,27	Gesintert
10.	Mittelhart . . .	47	38,05	„
11.	Mittelweich . . .	46	45,40	„
12.	„ . . .	45	46,98	„
13.	„ . . .	42—45	51,19	„
14.	Weich	40—42	47,36	„
15.	Sehr weich . . .	42	33,71	„
16.	„ „ . . .	43	37,54	„
17.	Ziemlich weich . .	43	49,75	„
18.	„ „ . .	36—38	38,42	„
19.	Mittelweich . . .	36	44,34	„
20.	Sehr weich . . .	35	43,92	„
21.	„ „ . . .	35	54,97	„
22.	„ „ . . .	33	45,33	„
23.	Weich	32	30,22	Gebläht
24.	Sehr weich . . .	31	33,07	Gesintert

An ein gutes Briquettespech stellt eine uns bekannte Fabrik folgende Anforderungen:

1. Es muß sich, wenn Stücke desselben von 4 bis 5 mm Dicke in Wasser von 60° gelegt werden, nach Abkühlung desselben auf höchstens 55°, ohne zu brechen, bequem um seine Achse drehen lassen.

2. Es darf bei der Tiegelverkohlung im Gasgebläse bei starker Rothgluth nicht mehr als etwa 45 Proc. Rückstand hinterlassen.

3. Es muß reines Steinkohlentheerpech sein, das mit Anthracenöl, aber nicht mit Kreosotöl oder Naphtalin weich gemacht ist. Im letzteren Falle beschmiert es die Stempel der Pressen, so daß diese an den Briquettes hängen bleiben.

Es dürfte nicht schwer sein, durch eine einfache Destillationsprobe die Anwesenheit von Kreosotöl oder Naphtalin in einem Pechmuster nachzuweisen.

Um den Kohlenstoff (Koksstaub) im Pech zu bestimmen, extrahirt man dasselbe hinter einander mit warmem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol und wiederholt wohl diese Operationen noch einmal. Man kann sich hierzu vortheilhaft des bekannten Soxhlet'schen Extractionsapparates bedienen, wobei man das gepulverte Pech in denselben in einer cylindrischen Dütte aus Filtrirpapier einführt, in welcher man nachher den Koksrückstand gleich wägen kann.

Das feine Pech- oder Kohlenstoffpulver geht hierbei allerdings sehr leicht durch das Filter, und es ist daher manchmal vorzuziehen, einfach in einem Kolben mit Rückflußkühler auszukochen und durch ein Filter zu decantiren, wie dies schon weiter vorn bei der Untersuchung des Theers beschrieben worden ist.

Nach Buchanan (loc. cit.) kann man gewöhnliches Theerpech von Hohofenpech durch die Bestimmung des Aschengehaltes unterscheiden. Ersteres enthält nie über 0,1 Proc.; letzteres 6,8 bis 11,1 Proc. Asche. Wenn ein Pech weniger als 1 Proc. Asche enthält, ist es sicher kein Hohofenpech. Dagegen verhalten sich beide Pechsorten bei der Tiegelprobe in Bezug auf den Koksrückstand gleich. Aus Hartpech erhielt Buchanan 38 Proc., aus mittelhartem 30 Proc. und aus Weichpech 26 Proc. Koksausbeute.

Bisweilen kommt man in die Lage, Steinkohlentheerpech von natürlichem Asphalt (zumal in Gemengen, seltener von Braunkohlen- oder Holztheerpech ꝛc.) unterscheiden zu müssen. Hier genügt es in den meisten Fällen schon, eine Probe im Tiegel zu erhitzen, um an dem stechenden, die Schleimhäute heftig reizenden Geruch des Theerpechdampfes dieses von dem einen angenehmen, bituminösen Geruch verbreitenden natürlichen Asphalt zu unterscheiden. Sehr charakteristisch für dasselbe ist auch die hervorragende grünblaue Fluorescenz, welche selbst schwache Lösungen desselben in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin ꝛc. zeigen.

Nach Léon Malo[1]) bedient man sich hierzu im Laboratorium der École des ponts et chaussées in Paris des folgenden, von Durand-Clay

[1]) Ann. des ponts et chaussées 1879, t. II.

angegebenen Verfahrens: Die zu untersuchende Substanz (meistens Proben von Stampfasphalt oder Gußasphalt) wird zur Trennung von den ihr beigemengten mineralischen Bestandtheilen mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, der Auszug abdestillirt und der Rückstand so lange bei mäßiger Wärme getrocknet, bis er beim Abkühlen fest und brüchig wird. Er wird alsdann pulverisirt und davon in einem Reagensglase 0,1 g mit 5 ccm Schwefelsäure von 66° Bé. übergossen. Man läßt die Probe verschlossen 24 Stunden stehen und versetzt sie vorsichtig aus einer Pipette mit 10 ccm Wasser, dabei jede stärkere Erwärmung vermeidend. Hierauf bringt man das Ganze auf ein Filter und spült mit 100 ccm Wasser nach. Das Filtrat ist bei reinem natürlichem Bitumen farblos oder höchstens schwach gefärbt, bei Steinkohlentheerpech aber dunkelbraun, fast schwarz aussehend. Durch Herstellung von Proben mit verschiedenem Procentgehalt an Steinkohlentheerpech läßt sich durch Vergleich der Intensität der Färbung der Gehalt eines Asphalts an letzterem auf calorimetrischem Wege annähernd genau bestimmen.

Der Nachweis von Steinkohlentheerpech in natürlichem Asphalt gelingt nach Hauenstein[1]) leicht, wenn man 1 g des Materials auf etwa 200° erhitzt, nach dem Abkühlen pulverisirt und mit etwa 5 ccm absolutem Alkohol übergießt. Nach kurzem Stehen im Reagensglase zeigt sich der Gehalt an Steinkohlentheerpech durch eine gelbliche Färbung des Alkohols, mit sehr deutlicher grünblauer Fluorescenz, welche mit steigendem Gehalt an Pech ins Dunkelgelbe mit gelbgrüner Fluorescenz übergeht.

[1]) E. Dietrich, Die Asphaltstraßen, S. 44 bis 60.

Siebentes Capitel.

Das Anthracenöl.

Das Anthracenöl (green grease, anthracene oil) besteht aus den höchst siedenden Theilen des Steinkohlentheers, von dem Punkte an, wo die Oele wieder anfangen, beim Erkalten feste Substanz (eben Anthracen neben Phenanthren ꝛc.) auszuscheiden, d. i. etwa, wenn das Thermometer im Dampfe 270° zeigt, bis zum Ende der Destillation. Es enthält im Wesentlichen folgende Körper: Naphtalin, Methylnaphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Diphenyl, Methylanthracen, Pyren, Chrysen, Reten, Fluoren, Fluoranthen, Chrysogen, Benzerythren, Carbazol, Acridin; neben diesen, sämmtlich (außer Methylnaphtalin) festen und zum Theil sogar sehr hoch schmelzenden Substanzen aber noch ein Gemisch von flüssigen hoch siedenden Oelen, über welche wir bis jetzt so gut wie gar nichts wissen. Auch sauerstoffhaltige Körper, d. i. hochsiedende Phenole, sind vorhanden; α- und β-Naphtol sind sicher nachgewiesen. Das Ganze bildet ein Krystallmagma von breiartiger Consistenz, mit eingemengten größeren Krystallkörnern und Schuppen von grünlichgelber Farbe.

Die Verarbeitung des Anthracenöls besteht im Wesentlichen darin, daß man die festen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Abkühlen und Pressen trennt. Die flüssigen Theile gehen zu dem Schweröle zurück, dessen letzte Fraction das Anthracenöl gebildet hat, oder werden noch einmal destillirt; die festen Producte, das Rohanthracen, werden entweder in diesem Zustande in den Handel gebracht oder erst noch weiter gereinigt, indem man das Rohproduct mit Lösungsmitteln behandelt.

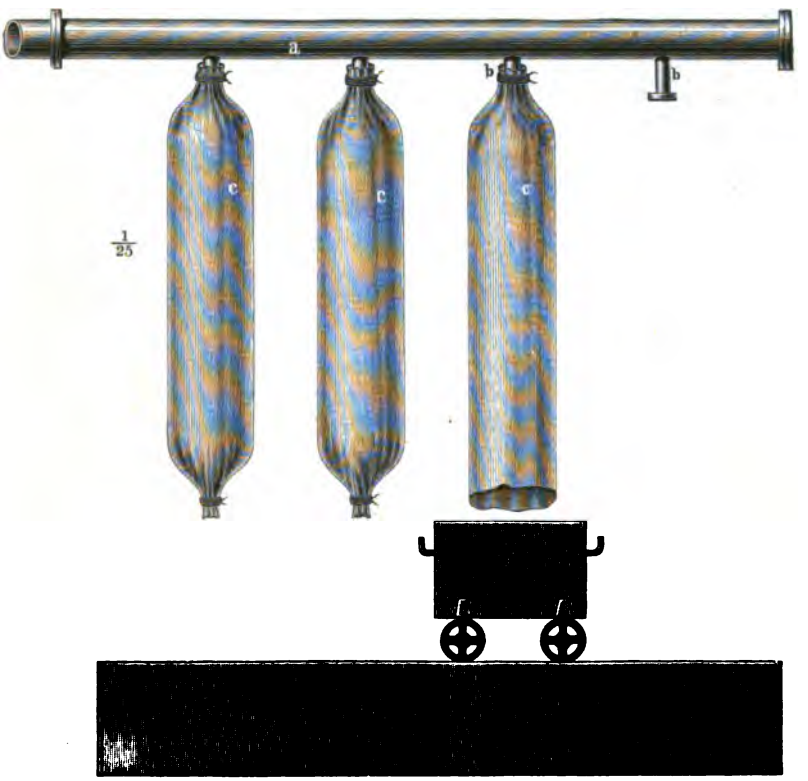
So einfach auch der Proceß der Darstellung des Rohanthracens aussieht, so kommt es doch sehr darauf an, wie er ausgeführt wird, und es können danach erhebliche Verschiedenheiten im Ausbringen an Anthracen entstehen, was bei dem hohen Preise dieses Körpers die Rentabilität der Theerdestillation außerordentlich stark beeinflußt.

Zunächst müssen die Anthracenöle, welche in England zuweilen noch in zwei verschiedene Fractionen getrennt werden, aber anscheinend ohne großen Nutzen, einige Zeit lang stehen gelassen werden, damit sie abkühlen und die festen Substanzen gehörig herauskrystallisiren können. Selbst im Sommer genügen hierzu 3 bis 5 Tage; manche gehen bis 14 Tage. Immerhin bleibt eine erhebliche Menge Anthracen in den flüssigen Oelen aufgelöst, weshalb man

diese oft noch einmal destillirt, um noch mehr davon zu gewinnen; durch künstliche Abkühlung mit Kälteerzeugungsmaschinen kann man den Krystallisationsproceß mit Vortheil beschleunigen und vervollständigen; doch darf man nicht übersehen, daß dadurch auch die Mutteröle sehr zähflüssig werden, und daß sich also künstliche Abkühlung jedenfalls nur für die warme Jahreszeit eignen würde.

Am besten benutzt man für diesen Proceß eiserne flache Pfannen (Kühlschiffe) von nicht über 50 cm Tiefe; man kann, wenn man Raummangel hat, mehrere derselben über einander anbringen.

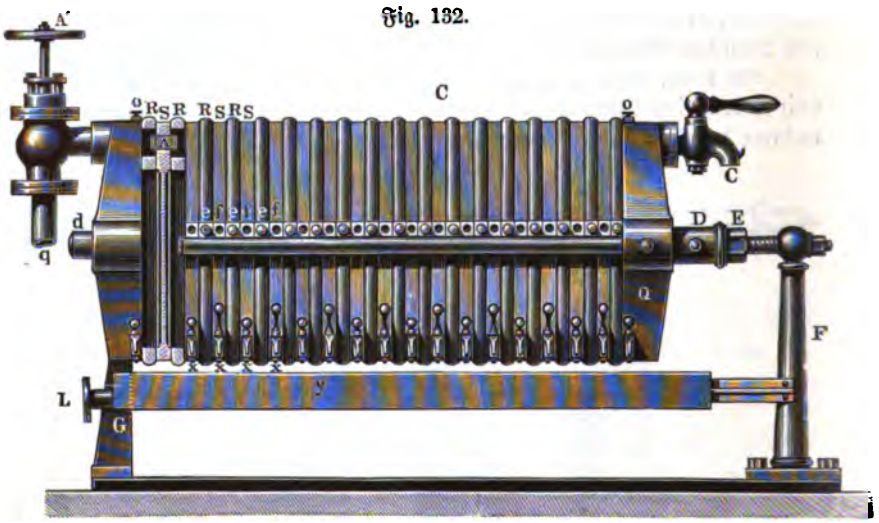
Fig. 131.



Nach beendeter Krystallisation bringt man die ganze breiartige Masse, welche dann etwa 10 Proc. Anthracen enthält, am besten mittelst Luftdruckes, auf Filter von stärkster Sackleinwand. Schon hier finden sich Abweichungen in dem Verfahren verschiedener Fabriken. In manchen (selbst ganz großen) Fabriken fand Lunge 1880 noch große Reihen von Spitzbeuteln alter Form, in welchen die Oele langsam abtropfen. Bedeutend vollkommener ist schon folgende Vorrichtung, welche man in englischen Fabriken findet, und welche eine rohe Art von Filterpressen vorstellt. Eine Saug- und Druckpumpe oder ein Montejus mit comprimirter Luft preßt den Brei in ein 10 cm weites Hauptrohr *a* (Fig. 131),

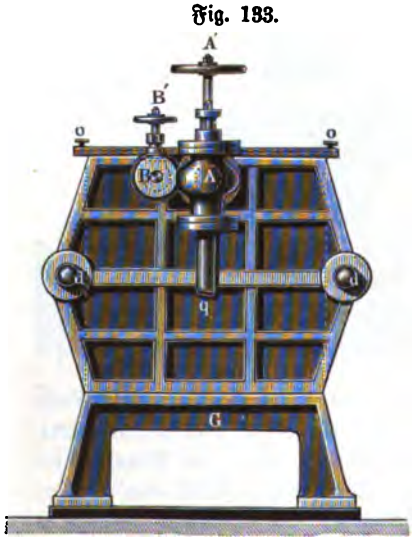
von welchem eine Anzahl T-Stücke *bb* von 25 mm lichter Weite abgehen, über deren mit Flanschen versehene Ränder Schläuche *cc* von starker Leinwand mit

Fig. 132.



Bindfaden festgebunden sind. Am unteren Ende sind die Schläuche gleichfalls offen, werden aber vorher mit Bindfaden zugeschnürt. Die Schläuche, wenn sie gefüllt sind, haben etwa 30 cm im Durchmesser und 1,2 bis 1,5 m Länge. Sie hängen über einem Reservoir zur Aufnahme des ablaufenden Oeles. Wenn man den Druckapparat in Bewegung setzt, so füllen sich die Schläuche mit dem breiförmigen Anthracenöl, dessen flüssiger Theil sofort abzulaufen anfängt. Wegen der zähflüssigen Beschaffenheit dieser Oele findet dies nur langsam statt; aber indem man den Druck verstärkt, bis das Manometer schließlich 1 Atmosphäre Ueberdruck anzeigt, findet das Ablaufen viel schneller und vollständiger statt, so daß der Inhalt der Schläuche ziemlich trocken zurückbleibt. Freilich wird auch stets ziemlich viel von den feineren Krystallen durch die Leinwand mit durchgepreßt, weshalb man das abfließende Oel durch Ruhe sich abklären lassen und den Absatz von Neuem pressen muß. Wenn trotz des Druckes nichts mehr abläuft, entleert man die Schläuche. Zu diesem Zwecke fährt man einen kleinen Wagen *d* auf dem Schienengleise unter

Fig. 133.



einen Schlauch nach dem anderen, löst dessen untere Ligatur und befördert das Herausfallen des Inhaltes durch Klopfen auf den Schlauch. So wird ein Schlauch nach dem anderen entleert. Das in ihnen gewonnene Rohanthracen enthält gewöhnlich 12 bis höchstens 15 Proc. Reinanthracen.

In deutschen Theerdestillerien gewinnt man das Anthracenöl seltener von so butterartiger Consistenz, daß die Anwendung einer derartigen Filtrirmethode, die ohnehin wegen des häufig unvermeidlichen Platzens der Filtersäcke keineswegs zu den reinlichen gehört, sich nothwendig erweisen würde. Hier bildet das Oel meistens einen mehr oder weniger dünnflüssigen Krystallbrei, der sich leicht auf offenen Kastenfiltern filtriren läßt. Man stellt daher die flachen Krystallisirpfannen für das Anthracenöl meistens in einer solchen Höhe auf, daß ihr Inhalt in darunter gestellte Filter abgelassen werden kann. Diese werden in der Regel mehr hoch als flach gebaut, weil sich gezeigt hat, daß in tiefen Filtern das Oel rascher filtrirt als in flachen. Diese Filterkästen bestehen aus parallelepipedischen Gestellen aus Kantholz, deren Seitenwände und Böden mit Latten belegt sind, die in einer Entfernung von einander von ungefähr 2 cm festgenagelt sind. Die Auskleidung derselben besteht aus cubisch zusammengenähten Theilen von nicht zu lockerem Jutestoff, weil das Oel durch dichtere Gewebe zu langsam filtrirt. Derartige Jutefilter lassen zwar bei den ersten Filtrationen stets etwas von dem feinen Krystallbrei durch die Poren gehen; nach ganz kurzer Zeit filtrirt aber das Oel absolut klar.

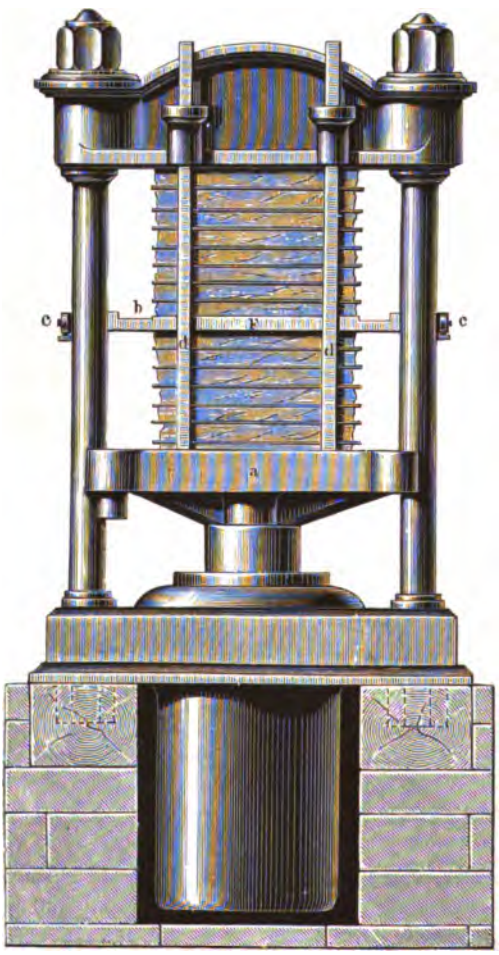
Die Filterkästen stehen direct über den unterirdischen, am besten schmiedeeisernen Sammelreservoirs für Anthracenöl, aus denen das Filtrat entweder durch Pumpen oder Montejus nach der Redestillationsblase oder den Vorrathsbehältern ꝛc. gehoben wird. Da das Anthracenöl der nachfolgenden Destillation immer ungefähr eine Woche zu stehen hat, bis das gesammte Anthracen auskrystallisirt ist, so hat der Inhalt der Filterkästen hinreichend Zeit, vollständig abzutropfen, um zur weiteren Verarbeitung geeignet zu sein.

An manchen Orten bedient man sich der Filterpressen, von welchen es ja schon eine ganze Anzahl von Systemen giebt, und von denen eines, dasjenige von Danek (fabricirt von Dehne in Halle), in den Fig. 132 und 133 dargestellt ist. Nach den uns darüber in deutschen Fabriken gemachten Angaben käme man übrigens auch in diesen nur auf 12 procentiges Anthracen. Nähere Angaben über die Construction und Behandlung der Filterpressen scheinen hier unnöthig, da dieselben stets in den Maschinenbauanstalten zu erhalten sind.

Der auf die eine oder andere Weise von den flüssigen Antheilen möglichst befreite Krystallbrei enthält noch ziemliche Mengen (10 bis 20 Proc.) Anthracenöl, von dem er sich nur auf andere Weise trennen läßt. Hat sich das Anthracen aus dem Oel in gut krystallisirtem Zustande und nicht schleimig ausgeschieden, so kann man sich hierzu mit größtem Vortheil einer Centrifuge bedienen, die aber wenigstens 1500 bis 2000 Umdrehungen in der Minute machen muß. Das rohe Anthracen wird zur Beschickung der Centrifuge entweder in Säcke von starker Jute gefüllt, deren Größe sich nach dem Durchmesser der Trommel der Centrifuge, sowie deren Maximalbelastung richtet, und diese stehend, einer

dicht am anderen eingesetzt, oder direct in die mit Jute ausgefütterte Trommel eingebracht; ersteres ist vortheilhafter, weil das geschleuderte Rohanthracen zu fest an der Trommel haftet, um sich leicht daraus entfernen zu lassen. Auch kommt es bei unregelmäßigem Gange der Centrifuge und unvorsichtigem Eintragen der Rohwaare leicht vor, daß der ganze Inhalt der Trommel herausgeschleudert wird, was beim Einfüllen in Säcke nicht zu befürchten ist. In etwa einer Stunde ist der Inhalt der Trommel so trocken geworden, daß kein Oel mehr ausgeschleudert wird und der Inhalt der Säcke zeigt jetzt nach unseren langjährigen Erfahrungen einen Reingehalt von etwa 28 bis 33 Proc. Anthracen.

Fig. 134.



Nach einer freundlichen Privatmittheilung von Bueb kann man beim Centrifugenbetriebe sogleich auf 70- bis 80procentiges Anthracen kommen, wenn man nach dem Ausschleudern des Oels eine der bekannten Reinigungsflüssigkeiten, z. B. Solvent-Naphta oder Pyridinbasengemisch, durch eine Düse in die Trommel selbst einspritzt. Man gelangt auf diese Weise in ganz kurzer Zeit zu hochprocentiger Waare. Leider ist das Verfahren mit zu vielen Verlusten verbunden, so daß es bald wieder aufgegeben wurde.

In vielen Fabriken folgt nach dem Filtriren statt des Schleuderns ein weiteres, jedenfalls umständlicheres Auspressen des Productes in hydraulischen Pressen, und zwar werden hierzu sowohl stehende als liegende Pressen verwendet. Die stehenden Pressen, wie sie Fig. 134 zeigt, sind die gewöhnlichen; sie gleichen ganz denjenigen der Oelfabriken. Man schlägt das Rohanthracen in Preßtücher ein und setzt es einem allmälig steigenden Drucke

(zuletzt von etwa 300 kg pro Quadratcentimeter) aus, bis nichts mehr abfließt. Bisweilen, namentlich wenn man vorher nur auf Spitzbeuteln hat ablaufen lassen, wird erst kalt gepreßt, wodurch man schon auf 30- bis 32procentiges Anthracen kommt.

Die Anwendung der Wärme geschieht in verschiedener Weise. Zuweilen erhitzt man das Preßgut schon vorher in einer Pfanne mit Doppelboden durch indirecten Dampf und preßt dann in einer gewöhnlichen hydraulischen Presse. Dieses Verfahren dürfte keine so gleichmäßigen Resultate wie die der direct erwärmten Pressen geben, namentlich im Winter. In einer uns bekannten Fabrik kam man dabei auf 35 Proc. In England umgiebt man öfters die Pressen selbst mit einem Holzmantel und leitet während der Operation Dampf ein, was aber gerade kein sehr reinliches Verfahren ist, und jedenfalls die Umarbeitung der Preßöle durch das beigemengte Condensationswasser erschwert. Weit zweckmäßiger, wenn auch theurer in der ersten Anlage, sind Pressen von der Art, wie sie in der Stearinfabrikation gebraucht werden (Fig. 135 a. f. S.), deren Platten durch Dampf geheizt werden. Während man in den englischen Dampfkastenpressen nach den eigenen (gewiß nicht zu niedrigen) Angaben der Fabrikanten selbst im Sommer nur auf 35 bis 36, höchstens auf 38 Proc. Anthracen kommt, und im Winter manchmal nur 23 bis 25 Proc. erreicht, soll man in der vorerwähnten deutschen Fabrik, wo man erst mit der Filterpresse auf 12, dann mit der kalten hydraulischen Presse auf 32 Proc. kommt, mit der hierauf in Anwendung kommenden liegenden Presse mit geheizten Platten ein Anthracen von 50 bis 52 Proc., ohne alles Waschen mit Naphta, erhalten. Diese enormen Unterschiede erklären sich aus den Verschiedenheiten, die in englischen und deutschen Theerdestillationen in Bezug auf das Abnehmen der Fractionen bei der ersten Destillation des Theers herrschen, hängen also mit dem Verfahren beim Filtriren und Pressen des Rohanthracens in keiner Weise zusammen.

Die in Fig. 135 gezeigte liegende Form der Pressen, denen der Stearinfabriken ganz ähnlich, ist die in deutschen und holländischen Fabriken übliche. Sie sind sehr gut in ihrer Wirkung, aber unbequem zum Beschicken und Entladen. Viel bequemer ist eine Presse, welche Lunge in einer großen englischen Fabrik sah. Es ist eine stehende Presse mit hohlen, durch Dampf geheizten Platten, wobei die Dampfröhren wie gewöhnlich mit einem dampfdichten Gelenk eingeführt sind. Jede Platte hat auf jeder Seite einen Zapfen, welcher in einer schief aufsteigenden Nuth in der Seite des senkrechten Gerüstes gleitet. Beim Aufsteigen des Preßkolbens werden alle Platten gehoben und schließlich auf den vollen Druck gebracht. Aber beim Absteigen des Kolbens wird jede Platte eine kleine Strecke von der vorigen aufgehalten, so daß sie schließlich in gleichen Zwischenräumen fixirt sind, und man in diese Räume die mit Rohanthracen gefüllten Preßtücher einführen kann.

Zwar wollen, wie oben gesagt, einige Fabriken durch bloßes Pressen auf 40- oder selbst 50procentiges Anthracen kommen. Aber in der Regel erreicht man so hochgrädiges Anthracen nur durch Waschen, d. h. Behandlung mit Lösungsmitteln für die Verunreinigungen. Als solche hat man u. A.

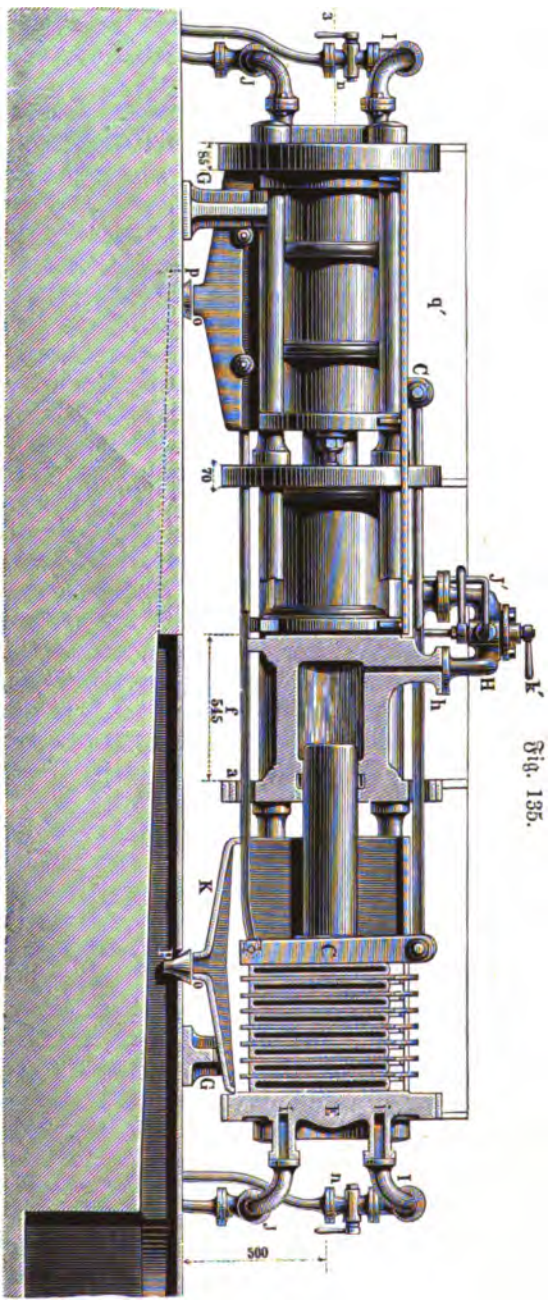


Fig. 135.

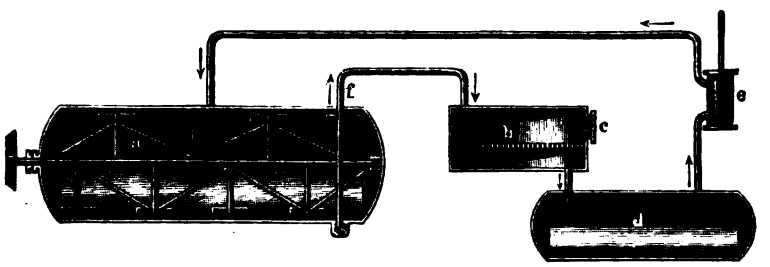
an Schwefelkohlenstoff und Alkohol gedacht, welche jedoch wegen ihrer Kostspieligkeit, ihrer zu hohen Flüchtigkeit und ihrer Feuergefährlichkeit in der Praxis kaum je gebraucht worden sind. Vielmehr wendet man ganz allgemein ein Product an, welches in den Theerdestillationen selbst erhalten wird, nämlich die „Auflösungsnaphta“ (solvent naphta), welche bei der Rectification der leichten Theeröle nach dem Benzol und Toluol gewonnen wird, und wesentlich aus Xylolen, Pseudocumol und Mesitylen besteht. Sie geht etwa von 120 bis 180° über, worüber später Genaueres erfolgen wird (Cap. 11). In dieser Naphta ist namentlich das Phenanthren viel leichter löslich, als das Anthracen. In England wird jedoch auch häufig Petroleumäther von nicht über 90° Siedepunkt verwendet; der bei 100° siedende löst schon zu viel Anthracen auf. Auch Kreosotöl wird zuweilen, und zwar mit großem Nutzen, verwendet.

Vor der Behandlung mit Naphta ꝛc. muß das in feste Kuchen zusammengepreßte Roh-

anthracen gut zerkleinert werden, was übrigens jedenfalls behufs seiner Verwandlung in gangbare Handelswaare geschehen muß, auch wenn (wie dies häufig der Fall ist) der Theerdestillateur die Waare nach dem Pressen ohne Reinigung durch Waschen versendet. Zum Mahlen des Rohanthracens dienen alle beliebigen Zerkleinerungsapparate, wie horizontale Mühlen, verticale Mühlen (Kollergänge), mit Zacken besetzte Walzen, Carr'sche Desintegratoren ꝛc. Das Pulver wird in der Regel in dampfdichten, eisernen Kesseln (liegenden oder stehenden), welche mit mechanischem Rührwerk und einem äußeren Dampfmantel oder einer eisernen Schlange versehen sind, mehrere Stunden unter gelinder Erwärmung mit der Naphta verrührt und dann das Ganze durch comprimirte Luft in einen Filtrirapparat gepreßt, bestehend aus einem Eisenkasten mit innerem falschem, mit Leinwand bedecktem Doppelboden, in welchem die erzeugte Lösung von dem Festgebliebenen sich trennt, wobei der Druck der Luft sehr befördernd einwirkt. Man muß, schon der großen Feuersgefahr wegen, dafür sorgen, daß die Filter, die Gefäße zur Aufnahme des Oeles ꝛc. mit der Luft nicht in Communication stehen.

Für das Waschen des Rohanthracens mit Solventnaphta hat Lunge folgenden Apparat (Fig. 136) angegeben, welcher bei richtiger Wartung jedenfalls allen berechtigten Anforderungen entsprechen dürfte. *a* ist der Auflösungskessel mit seinem Rührwerk; *b* das Filter, aus welchem zuletzt das Anthracen durch das Mannloch *c* entfernt wird; *d* das Gefäß zur Aufnahme der ausströmenden Lösung der Verunreinigungen in Naphta; *e* die Luftpumpe, welche die Luft aus *d* aussaugt, dieselbe nach *a* einpreßt, dadurch zuerst den ganzen Brei durch das Steigrohr *f* nach dem Filter *b* preßt und schließlich auf die Oberfläche desselben einen Druck ausübt. Es circulirt also immer dasselbe Luftvolum und ein Verlust von Naphta wird möglichst vermieden. Statt so zu verfahren, kann man die Masse auch ausschleudern.

Fig. 136.



Die einmal gebrauchte Naphta wird, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, stets wieder gewonnen, indem man die Lösung in eisernen Blasen der Destillation unterwirft. Der Rückstand, welcher in diesen bleibt, und welcher zum großen Theil aus Phenanthren, neben etwas Anthracen, Methylanthracen, Naphtalin, Phenol und den unbekannten flüssigen Schwerölen besteht, hat bis jetzt, wie es scheint, keine anderweitige Verwerthung gefunden, als zum Weichmachen des Pechs, oder zu Lampenschwarz verbrannt zu werden

(S. 284), wozu er sich vorzüglich eignet; jedoch muß man darauf achten, daß ihm durchaus kein Wasser beigemengt ist.

Aus diesem Rückstande, wie auch aus anderen Producten der Theerdestillation, könnte man Phenanthren in großen Mengen darstellen, wenn dieser Körper je der Ausgangspunkt für andere nützliche Producte würde; zur Zeit hat er gar keinen Handelswerth.

Einige Alizarinfabriken gewinnen aus diesen Rückständen durch fractionirte Krystallisation noch etwas Anthracen wieder, von welchem zuweilen 8 Proc. darin enthalten sind; bei den heutigen, stark niedergegangenen Anthracenpreisen dürfte sich ein solches Verfahren indessen kaum mehr lohnen.

In einer großen englischen Fabrik verfährt man wie folgt. Das heiß gepreßte Anthracen wird gemahlen und in einem geschlossenen Rührwerk mit Auflösungsnaphta bei 77° gemengt. Man läßt dann auf 21° abkühlen und setzt nun die Masse einem starken hydraulischen Drucke aus, wobei die Presse zur Verhütung von Feuersgefahr mit einem Mantel umgeben ist. Die Preßkuchen erhitzt man in einer drei Tonnen fassenden Blase bis zum Schmelzpunkt des Anthracens, während die entweichenden Dämpfe in einer kleinen Schlange verdichtet werden; das geschmolzene Anthracen läßt man auslaufen und in eisernen Kästen erstarren. Die aus den hydraulischen Pressen ablaufende Lösung destillirt man in einer gewöhnlichen Leichtölblase und benutzt die überdestillirende Naphta von Neuem zum Waschen von Anthracen. Der in der Blase zurückbleibende Rückstand wird zuerst nach einem angeblich einfachen Verfahren zur Gewinnung von etwas mehr Anthracen behandelt und wird dann entweder verbrannt oder in das Kreosotöl hineingearbeitet.

Man erhält bei dem Waschen mit Naphta ein Product von mindestens 45 bis 50, bei gehöriger Umsicht aber von mehr als 50 Proc.; die höchste zuverlässige Angabe, die wir erhalten konnten, ist 70 Proc., und bezieht sich auf das S. 443 erwähnte, schon durch dreifaches, zuletzt heißes Pressen auf 50 Proc. gebrachte Product. In einer englischen Fabrik versuchte man vor einigen Jahren auf 85 Proc. zu kommen, aber dies ist sicher nie längere Zeit in wirklich großem Maßstabe geschehen (s. u.).

Andererseits kommt man nur auf 30 bis 40 Proc., wenn man so verfährt, daß man das geschleuderte oder mit Filterpresse behandelte Rohanthracen gleich mit Auflösungsnaphta warm behandelt und dann hydraulisch preßt; daher scheint das oben ausführlicher beschriebene Verfahren rationeller zu sein.

In einer der größten englischen Fabriken wäscht man erst mit roher solvent naphta (d. i. dem zweiten Destillate der Leichtölblase), dann noch einmal mit Petroleumäther und soll dadurch auf 56- bis 60 procentiges Anthracen kommen.

Perkin[1]) zieht zum Waschen Petroleumäther von 70 bis 100° Siedepunkt vor, weil er weniger Anthracen löse, und dabei doch die Verunreinigungen genügend entferne. Steinkohlennaphta löst nicht selten 7 bis 8 Proc. ihres

[1]) Wagner-Fischer's Jahresber. 1879, S. 1068.

Gewichts Anthracen auf, welches dann nur schwierig zu gewinnen ist. Das Carbazol wird jedoch von keinem der Lösungsmittel dem Rohanthracen entzogen. Folgende Tabelle giebt die Löslichkeit des Anthracens und anderer hierher gehöriger Körper in Petroleumäther und Benzol:

	Petroleumäther Siedep. 70 bis 100°	Benzol Siedep. 80 bis 100°
Anthracen	0,115	0,976 Proc.
Phenanthren	3,206	21,94 „
Carbazol	0,016	0,51 „
Dichloranthracen . . .	0,137	0,52 „
Anthrachinon	0,013	0,166 „

Auch Kreosotöl wird zum Waschen von Anthracen angewendet. Manche halten dies nicht für zweckmäßig, weil das Schweröl mehr Anthracen als Phenanthren ꝛc. auflöst; aber dies muß, jedenfalls bei richtigem Verfahren, unrichtig sein, da mehrere Fabriken das Kreosotöl mit großem Vortheil anwenden, und einige dies sogar für ein werthvolles Geheimniß halten. Man kann mit Kreosotöl sehr gut 40 proc. Anthracen auf folgendem Wege erhalten. Die ersten Krystalle, welche etwa 10 Proc. Anthracen halten mögen, werden mit einem Ueberschuß von Kreosotöl bei einer Temperatur von 80° gemischt. Nach Beendigung der Mischung läßt man die Masse auf 40° abkühlen und unterwirft die dann erhaltenen Krystalle einer heißen Pressung, wobei sie 40 proc. Anthracen ergeben, indem das heiße Kreosotöl viel mehr von den Verunreinigungen als vom Anthracen löst. Die lauwarmen Mutterlaugen läßt man auf 25° abkühlen und erhält so ein neues Quantum von ärmerem Anthracen, und bei völliger Abkühlung noch eine dritte Qualität davon. Das zweite Product wird in die Blase gebracht, in der man das Preßöl umdestillirt (s. u.); das dritte Product wird mit frischem 10 proc. Rohanthracen zusammen behandelt.

In einer großen Theerdestillation hatten wir Gelegenheit, dies Verfahren folgendermaßen ausgeführt zu sehen. 1200 kg Theeranthracen (d. h. solches, welches direct aus Anthracenöl abgeschieden ist) und 600 kg Oelanthracen (d. h. durch Redestillation von Anthracenöl gewonnenes), beide kalt gepreßt, werden in einem Rührwerk mit Dampfschlange mit 1000 kg naphtalinfreiem Kreosotöl (erstes Achtel bei der Destillation des Theers) auf 80° C. erwärmt und dann unter Rühren auf 40 bis 35° je nach der Jahreszeit abkühlen gelassen. Aus dem Rührwerk läuft der Anthracenbrei direct auf offene Saugfilter, welche auf einen geschlossenen, schmiedeeisernen Kessel montirt sind, der mit Hülfe eines Körting'schen Saugstrahlapparates evacuirt wird. Der Filterinhalt wird in Säcke gepackt und kalt auf 80 Atm. gepreßt. Aus der Presse gelangen die Säcke sammt Inhalt in Wasser von 50°, welches langsam auf 75° weiter erhitzt wird. Ohne Aufenthalt werden sie dann wieder auf die Presse zurückgebracht und auf 200 Atm. gedrückt, wobei man die Presse, wenn der Druck zurückgegangen ist, noch zwei- bis dreimal ansetzt. Der Erfolg, den man auf diese Weise erzielt, ist der, daß das sonst stark methylhaltige Oelanthracen das Methylanthracen fast vollständig an das Lösungs-

mittel abgiebt und überhaupt ein hochprocentiges Anthracen von mindestens 40 bis 45 Proc. Reingehalt resultirt.

In einer anderen Fabrik verfährt man jetzt folgendermaßen. Das Rohanthracen geht zuerst in eine Filterpresse, dann in eine in einen Dampfmantel eingeschlossene hydraulische Presse. Nun wäscht man es mit Kreosotöl in einer mit Dampfmantel versehenen Pfanne, wobei ein sehr gut construirtes Rührwerk die warme Flüssigkeit mit den Krystallen sehr gut zusammenrührt. Dann filtrirt man mit Hülfe eines Vacuums, wobei dieselbe Luftmenge immer wieder circulirt, ganz wie Lunge es schon 1880 vorgeschlagen hatte (S. 445). Das Anthracen soll so auf 45 Proc. kommen.

Insbesondere behauptet man, daß das Kreosotöl eine besonders lästige Verunreinigung des Anthracens entferne, nämlich das Paraffin, welches im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Paraffin ziemlich hoch schmilzt und sowohl in Petroleumäther wie in Naphta sehr schwer löslich ist. Schon wenig davon genügt, um die in der Alizarinfabrikation folgenden Filtrationen erheblich zu stören; es entzieht sich beinahe vollständig der Einwirkung der Reagentien, mit denen das Anthracen und Anthrachinon behandelt werden, und da es dabei zum Schmelzen kommt, so ist es für den Oxydationsproceß sehr im Wege. Man hat behauptet[1]), daß sich das Paraffin entfernen lasse, wenn man das Rohanthracen in einem mit Dampfmantel versehenen Gefäß in 1,2 Thle. eines zwischen 220 und 330° siedenden Schweröls, das vorher durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit ist, auflöse. Man setzt das Umrühren fort, bis die Masse erkaltet ist, was durch Wasserkühlung befördert wird, und läßt den Brei durch eine Filterpresse gehen. Das Anthracen kommt so auf 28 bis 36 oder selbst 40 Proc. nach der Luck'schen Probe, ist aber oft nicht ganz frei von Paraffin.

Wegen ihrer Feuergefährlichkeit sollte die Reinigung des Anthracens durch Naphta, sowie die Wiedergewinnung der letzteren in einiger Entfernung von anderen Fabrikgebäuden und in nicht zu großen Apparaten vorgenommen werden.

Die Reinigung des Rohanthracens durch Waschen wird häufig nicht von dem Theerdestillateur, sondern von besonderen Anthracenraffineuren oder in den Alizarinfabriken ausgeführt. Letzteres scheint nicht gerade das Rationellste, einmal, weil diese ganze Operation weit mehr im Stile der Theerdestillateure, als in dem des Farbenfabrikanten ist, welcher letztere dadurch die Gefahr der Verunreinigung und des Feuers in seiner Fabrik auf sich nimmt, die der erstere an sich auf sich nehmen muß; zweitens kann auch natürlich der Theerdestillateur die Naphta billiger herstellen und besser wieder verwerthen, als der Farbenfabrikant.

Auf Reinigung des Rohanthracens sind die folgenden Patente entnommen worden:

C. Caspers[2]) ließ sich folgendes Verfahren zur Reinigung von Anthracen

---

[1]) Fischer-Wagner's Jahresber. 1886, S. 466. — [2]) Engl. Pat. vom 9. Mai 1873.

patentiren. Das gut gepreßte Rohanthracen wird mit seinem eigenen Gewichte Paraffinöl bei 12 bis 15° vermengt, wobei Naphtalin, Phenol, Kresol ꝛc. in Lösung gehen. Der Bodensatz wird mehrmals mit Paraffinöl (stets bei oder unter 15°) und zuletzt mit methylirtem Weingeist (methylated spirits, d. i. durch Holzgeist denaturirter Spiritus) gewaschen, gepreßt und bei 100° getrocknet. Das Product soll dann 85 bis 90 Proc. bei 190° schmelzendes Anthracen enthalten. Man kann dies weiter reinigen durch Schmelzen und Erhitzen auf 205°, wobei eine dunkelgrüne, krystallinische Masse mit 95 bis 97 Proc. Anthracen entsteht, welche durch Sublimiren ganz reines Anthracen ergiebt (?). Enthält das Rohanthracen höher schmelzende Körper, wie Pyren, Chrysen ꝛc., so wäscht man mit Paraffinöl bei solcher Temperatur, daß das Anthracen in Lösung geht, während Chrysen ꝛc. zurückbleiben; bei der Abkühlung der klaren Lösung auf 15° scheidet sich das Anthracen ab und wird, wie oben, weiter gereinigt.

P. Curie[1]) behauptet, daß man eine größere Ausbeute an Anthracen erhalten könne, wenn man den Theerölen vor der Destillation Schwefel zusetze. Dabei entwickele sich reichlich Schwefelwasserstoffgas.

Remy & Erhart (D. R.-P. Nr. 38417) tragen 100 kg Rohanthracen in auf 100 bis 120° erwärmte 150 kg Oelsäure ein und rühren bis zu fast vollständiger Lösung um. Beim Erkalten scheidet sich das Anthracen mit relativ geringen Mengen von anderen Körpern ab und wird von der Oelsäurelösung durch Filtriren, Centrifugiren und Pressen befreit. Das letzte ihm anhängende Oel wird entweder durch Verseifung mit Alkali oder durch Extraction mit Petroleum und dergleichen entfernt, worauf das gereinigte Anthracen als gelblich- oder grünlichweißes Pulver zurückbleibt.

Auf ein anderes Verfahren entnahm die Chemische Fabriks-Actien-Gesellschaft in Hamburg[2]) ein Patent. Während man nach den bisherigen Verfahren das Rohanthracen höchstens auf einen Gehalt von 40 bis 50 Proc. bringen konnte, gelingt es durch geeignete Lösungsmittel, die sämmtlichen Begleiter des Anthracens, auch, was besonders wichtig ist und bisher nicht erreicht werden konnte, das Carbazol, zu entfernen. Ein solches Lösungsmittel ist das Basengemisch aus leichtem Steinkohlentheeröl, bei dem auch ein gewisser Gehalt an Benzol nicht schädlich ist. Man behandelt in einem mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Kessel 1 Thl. Rohanthracen mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. Basengemisch. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das auskrystallisirte Anthracen durch Filtriren und Schleudern von der Mutterlauge getrennt. Statt der Pyridinbasen eignen sich in gleicher Weise auch die höher siedenden Anilin- und Chinolinbasen, welche man zweckmäßig mit dem gleichen Volumen Schwerbenzol (Solvent-Naphta) verdünnt. Ein Rohanthracen von 33 Proc. Reingehalt giebt bei der Behandlung mit Pyridinbasen ein solches von 80 Proc., mit einem Gemisch von Anilin und Solvent-Naphta ein solches von 75 Proc.

---

[1]) Engl. Pat.; Chem. News 31, 175. — [2]) D. R.-P. Nr. 42053; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 60.

Ein neueres Verfahren der Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) in Elberfeld (D. R.-P. Nr. 68474) basirt auf dem Umstand, daß die Begleiter des Rohanthracens leicht löslich in flüssiger, schwefliger Säure sind, während das Anthracen darin sehr schwer löslich ist. Uebergießt man z. B. ein Rohanthracen von 30 Proc. Gehalt an reinem Anthracen mit dem gleichen Gewicht flüssiger, schwefliger Säure und filtrirt, so geht fast die Hälfte des angewandten Rohanthracens in Lösung. Der Filterrückstand ergiebt nach dem Verdunsten der schwefligen Säure einen Reingehalt von etwa 50 Proc. Das Filtrat enthält nach dem Abtreiben der schwefligen Säure einen Rückstand mit nur etwa 2 Proc. Anthracen. Noch günstiger wirkt ein größerer Ueberschuß von schwefliger Säure, da in diesem Falle nicht mehr viel Anthracen in Lösung geht, dagegen der Reingehalt des gewaschenen Productes bedeutend steigt, z. B. bei Anwendung der vierfachen Menge schwefliger Säure auf 70 bis 80 Proc.

Die technische Ausführung des Verfahrens bietet wenig Schwierigkeiten. In einen schmiedeeisernen, mit Rührwerk versehenen Cylinder werden 600 kg Rohanthracen gebracht und nach gutem Verschluß 2400 kg schweflige Säure hinzugedrückt, wobei die Luft aus dem Kessel abgesaugt wird. Nach der Einwirkung wird die Reactionsmasse durch ihren eigenen Druck (3 bis 6 Atm.) in einen eisernen, mit Dampfmantel versehenen Filterthurm gedrückt, wo das gereinigte Anthracen zurückbleibt. Die Mutterlauge wird in einem Kessel gesammelt, aus welchem die schweflige Säure abdestillirt, durch Kühlschlangen geleitet und durch einen Compressor wieder verflüssigt wird. (Das Verfahren besitzt große Aehnlichkeit mit einem älteren Patent von W. Grillo und M. Schröder[2]) (D. R.-P. Nr. 50360) zum Auslaugen von Fetten und Oelen mittelst verflüssigten Schwefligsäuregases).

In ihrem neuesten Verfahren (D. R.-P. Nr. 78861) empfehlen dieselben Farbenfabriken[2]) als Lösungsmittel für die Verunreinigungen des Rohanthracens das Aceton. 560 kg Rohanthracen werden in einem geschlossenen, mit Dampfmantel und Rührwerk versehenen Cylinder mit 750 kg Aceton oder der gleichen Menge Acetonöl oder eines höheren Homologen des Acetons, wie Methyläthylketon und dergleichen angerührt und während einer Stunde auf 60° C. gehalten. Nach dieser Zeit läßt man erkalten, filtrirt das ausgeschiedene Anthracen ab und wäscht es auf dem Filter mit 375 kg Aceton nach Das zum Auswaschen benutzte Aceton wird später zu einem neuen Reinigungsproceß verwendet, während dasjenige aus der ersten Mutterlauge durch Destillation wiedergewonnen wird. Das auf dem Filter zurückbleibende Anthracen wird in üblicher Weise gepreßt und getrocknet. Bei Anwendung eines 34- bis 35 procentigen Rohanthracens wird auf diese Weise mit größter Leichtigkeit ein Anthracen von 82 Proc. Reingehalt gewonnen, während der nach dem Abdestilliren des Acetons aus der Mutterlauge verbleibende Rückstand nur wenige Procente Anthracen enthält.

---

[1]) Chem. Ind. 1893, S. 283; Zeitschr. f. ang. Chem. 1893, S. 306. — [2]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1895, S. 91.

Für die Reinigung des Rohanthracens zum Zwecke der Alizarinfabrikation kommen heute fast nur die letztgenannten drei Verfahren in Betracht.

Eine eigenthümliche Reinigungsmethode für Anthracen wurde längere Zeit in der englischen Alizarinfabrik von Perkin angewendet und unter dem Siegel des tiefsten Geheimnisses auch einer großen deutschen Fabrik mitgetheilt. Das Geheimniß wurde noch Jahre lang festgehalten, nachdem sich die Unzweckmäßigkeit des Verfahrens herausgestellt hatte und dasselbe aufgegeben worden war. Man weiß jetzt längst, worin es besteht[1]). Das Anthracen wird mit kaustischem Kali und etwas Kalk gemischt und aus (eisernen) Gasretorten destillirt. Auch wendet man schmiedeeiserne Retorten von 1,3 m Durchmesser und 2 m Länge an, geheizt durch Canäle unter dem Boden und entlang den Seiten, und am Boden gegen die Stichflamme durch Chamotteplatten geschützt. Diese sind durch kurze Knieröhren mit flachen Eisenkästen verbunden, in welchen sich das überdestillirende Anthracen ohne weitere Kühlung condensirt. Die Deckel dieser Kästen liegen lose auf, so daß die gleichzeitig frei werdenden Gase fortgehen und selbst ohne Schaden Feuer fangen können. Aetznatron kann nicht gut angewendet werden, weil es zu schwer schmilzt, und da Aetzkali wieder zu leicht schmilzt, fügt man Kalk hinzu. Man mahlt 200 kg Anthracen mit 60 kg Montrealpottasche und 12 kg Kalk zusammen, wobei man oft einen starken ammoniakalischen Geruch bemerkt (Montrealpottasche, die sogenannte Steinasche, enthält viel Aetzkali), und destillirt bei anfangender Rothgluth. Wenn diese Masse mit Wasser verdünnt wird, erhält man eine grüne Lösung, welche grünlichblaue Flocken von außerordentlich unangenehmem Geruche absetzt. Nach der Destillation verbleibt in der Retorte eine poröse Substanz, welche an der Luft Feuer fängt und an den kälteren Theilen ein Sublimat von Carbazol absetzt. In der That wurde das Carbazol von Gräbe und Glaser gerade bei dieser Gelegenheit entdeckt und scheint sonst nicht leicht erhalten zu werden. Das Destillat von Anthracen bildet feste gelbe Stücke, welche etwa 40 Proc. Reinanthracen enthalten. Aus den Retortenrückständen kann das Aetzkali durch Verdünnen und Kochen mit Kalk regenerirt werden. Die Destillation mit Aetzkali soll das Chrysen zerstören; aber diese Zerstörung scheint sich auch auf das Anthracen auszudehnen, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist. 600 kg 31 proc. Rohanthracen wurden mit 180 kg Aetzkali und 36 kg Kalk destillirt; man erhielt daraus 380 kg 44 proc. Anthracen, verlor also $17^1/_2$ kg = 10 Proc. Rechnet man hierzu noch die bedeutende Menge Kohlen, welche zum Erhitzen der Retorten erforderlich sind, und den bedeutenden Verschleiß der Retorten selbst, so sieht man, daß diese Reinigungsmethode die kostspieligste der bisher angewendeten ist. Das auf diese Art gereinigte Anthracen ist jedoch der beste Ausgangspunkt zur Darstellung von chemisch reinem Anthracen; vergl. S. 178 (Auerbach a. a. O.).

Namentlich soll das Pech-Anthracen bei dieser Operation bedeutenden Verlust erleiden; das Theer-Anthracen aber nicht (?).

---

[1]) Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl. S. 11; Wagner's Jahresber. 1879, S. 1069.

Perkin[1]) giebt an, daß bei dem Destilliren über Kali nicht mehr Anthracen als bei der Destillation an sich verloren gehe, wohl aber 40 bis 50 Proc. der Verunreinigungen. Einmal werden alle phenolartigen Substanzen zurückgehalten[2]) und ebenso in einer nicht flüchtigen Verbindung das Carbazol, von dem oft 10 bis 12 Proc. im Rohanthracen vorkommen, so daß das Destillat wesentlich nur aus Anthracen und Phenanthren bestehe. Für die Alizarindarstellung mittelst des Dichloranthracens sei die alkalische Reinigungsmethode unumgänglich; auch würden dabei alle, namentlich auch die schlechten Pech-Anthracene, von gleich guter Beschaffenheit erhalten. Ein vor der Destillation mit Naphta oder Petroleumäther gewaschenes Anthracen giebt nach der Destillation bei neuem Waschen wieder erhebliche Mengen von Verunreinigungen, vermuthlich Phenanthren, ab.

Manche Alizarinfabriken wenden ein dem beschriebenen etwas ähnliches Verfahren an, wobei das vorher durch Waschen auf 50 Proc. gebrachte Anthracen mit Aetzkali (das man nicht durch Aetznatron ersetzen kann) geschmolzen (nicht destillirt) wird. Auf diesem Wege wird das Carbazol als Kaliumverbindung entfernt und das Anthracen kommt auf 60 Proc.

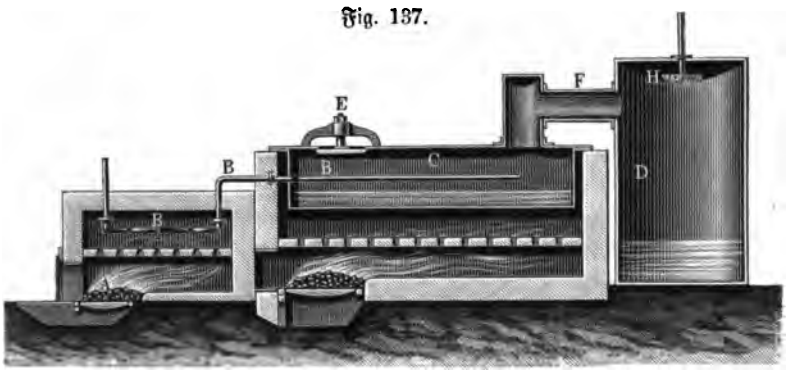
Durch Waschen des mit Aetzkali geschmolzenen oder destillirten Anthracens mit Auflösungsnaphta u. dergl. in der oben beschriebenen Weise kann man auf ein Anthracen von 70 Proc., oder, wie behauptet wird, sogar von 80 oder 90 Proc. kommen; aber die Alizarinfabrikanten scheinen die Kosten dieser Extrareinigung nicht bezahlen zu wollen.

Das möglichst gereinigte Anthracen muß, ehe es von dem Alizarinfabrikanten in Anthrachinon verwandelt werden kann, noch in passender Weise mechanisch verarbeitet werden, was durch bloßes Mahlen nicht geschehen kann, um es fein genug zu zertheilen und den Angriff des Oxydationsmittels zu erleichtern. Zu diesem Zwecke wird es gewöhnlich sublimirt und mit Wasser in höchst fein vertheilter Form niedergeschlagen. Die Sublimation geschieht stets mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf, in einem Apparate, welcher durch die Fig. 137 und 138 versinnlicht ist[3]), oder auch in einer tieferen, aber ähnlich eingerichteten Pfanne. Das Anthracen befindet sich in einer flachen Pfanne *C* aus Kesselblech, welche von unten erhitzt wird, so daß das Anthracen zum Schmelzen kommt und eine Schicht von einigen Centimetern Tiefe annimmt. Durch die Flamme des Herdes *A* wird der in dem Rohre *B* zugeleitete Wasserdampf auf 220 bis 240° erhitzt und strömt durch das abgeflachte, mit vielen Löchern versehene Rohr *B* in das geschmolzene Anthracen ein, welches er rasch zum Sublimiren bringt und durch das weite Abführungsrohr *F* in die gemauerte oder hölzerne Kammer *D* fortreißt. In dieser strömt continuirlich ein durch die Brause *H* in einen feinen Regen zertheilter Wasserstrahl nieder, wodurch der Dampf condensirt und das sublimirte Anthracen plötzlich im Zustande der feinsten Vertheilung niedergeschlagen wird.

[1]) Wagner's Jahresber. 1879, S. 1069. — [2]) Dies ist doch sehr fraglich! Bekanntlich zerfallen das Phenolnatrium oder Phenolkalium beim Erhitzen wieder theilweise in freies Phenol und Alkali. — [3]) Nach Wurtz, Dict. de Chimie, Suppl., p. 95.

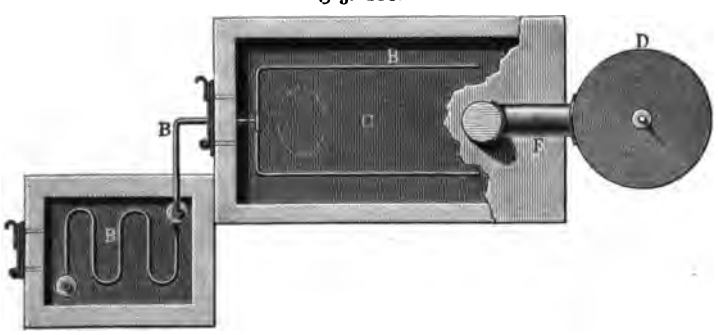
Das hierdurch erzeugte partielle Vacuum trägt gewiß zur schnelleren Sublimation des Anthracens aus *C* bei. Nach dem Abtropfen kann das jetzt als weiße, feinblätterige Masse erscheinende Anthracen noch feucht zur Oxydation kommen, nachdem es zur Abscheidung von etwa mit übergerissenen, geschmolzenen Theilen ein Sieb passirt hat. Der Verlust bei dieser Operation beträgt nur 2 bis 3 Proc. Nach Wurtz wird dadurch die Stärke des Rohanthracens von 50 auf 62 bis 65 Proc. gebracht; aber dies scheint irrig; nach Auerbach (a. a. O. S. 11) ist die Wirkung der Sublimation durchaus keine Reinigung, sondern nur eine mechanische Vertheilung. Jedenfalls kann durch

Fig. 137.



diese Reinigung nicht mehr als der eben erwähnte Verlust von 2 bis 3 Proc. überschritten werden, und dies wird von allen von uns befragten Alizarin-

Fig. 138.



fabrikanten bestätigt. Zuweilen wird die Pfanne gar nicht von außen geheizt; dann muß aber der Dampf wenigstens auf 300° überhitzt und in die Masse selbst hineingeblasen werden. Wenn man den in der Blase bleibenden Rückstand über freiem Feuer vorsichtig destillirt, so bekommt man Carbazol, Phenylnaphtylcarbazol, Pyren und besonders Chrysen.

E. Perret (nach Wurtz l. c.) schlägt vor, das Anthracen auf 250° zu erhitzen und die mit Luft oder Kohlensäure gemischten Dämpfe durch einen Ventilator in Kammern zu treiben, wo sie trocken verdichtet werden. Ein ganz

ähnliches Verfahren giebt Schuller[1]) an. Dies scheint nicht so rationell, wie die nasse Verdichtung.

Ebenso wie für das Phenanthren fehlt es auch für das Carbazol, das sich bei der Sublimation des Rohanthracens in nicht unbeträchtlichen Mengen in Form von Carbazolkalium oder -natrium gewinnen läßt, zur Zeit an einer passenden Verwendung. Die „Chemische Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg[2]) (D. R.-P. Nr. 81237) schlägt vor, das so erhaltene, rohe Salz in Stücke zu zerschlagen und ohne Weiteres in einem Schmelzapparat unter langsamer Steigerung der Temperatur bis zur hellen Rothgluth zu erhitzen, wobei es unter Abscheidung von Kohle in Cyankalium verwandelt wird, während geringe Mengen von Carbazol, Ammoniak und brennbaren Gasen entweichen. Noch bessere Ausbeuten erhält man durch Zusatz eines Flußmittels, wie Pottasche, Soda 2c. zur Schmelze. Man kann auch auf Ferrocyankalium arbeiten, wenn man in üblicher Weise der Schmelze einen Zuschlag von Eisen giebt.

Die vom Rohanthracen in den Pressen ablaufenden Oele werden zuweilen dem Kreosotöl zum Imprägniren beigegeben; zuweilen verkauft man sie als Schmieröl zu einem höheren Preise; häufig verwendet man sie zum Weichmachen des Pechs (S. 356, 362). Am rationellsten unterwirft man sie einer besonderen Destillation in Blasen von der Gestalt der Theerblasen, um noch mehr Anthracen daraus zu gewinnen, welches wohl jedenfalls schon in dem Oele fertig gebildet war, aber durch dessen flüssige Bestandtheile aufgelöst erhalten bleibt, und daher nur durch eine neue Fractionirung (gewiß auch nur zum Theil) erhalten werden kann. Anderwärts läßt man die Oele nur einige Monate lang ruhig stehen, um den darin sich bildenden Absatz zu sammeln. E. F. R. Lucas[3]) will das zwischen 260 und 360° übergehende Theeröl (jedenfalls nachdem es von dem sich ausscheidenden Anthracen getrennt ist) durch rothglühende, mit Ziegeln gefüllte Röhren leiten und das dabei gebildete dunkle Oel destilliren; das bei 360° übergehende Oel sei Rohanthracen. Fast genau dasselbe Verfahren wurde von Hardman und Wischin noch einmal patentirt[4]); zur gegenwärtigen Zeit haben alle solche Verfahren wenig Aussicht auf Erfolg.

A. M. Graham[5]) beschreibt folgende Methode als die nach seiner Erfahrung im Großen vortheilhafteste für Verwendung der vom Anthracen abfiltrirten Oele, welche sich oft in großen Mengen anhäufen, weil das aus ihnen weiter zu gewinnende Anthracen gewöhnlich zu unrein ist. Die fractionirte Destillation, wobei man das bei 300 bis 360° Uebergehende von Neuem als Anthracenöl auffängt, sei unangenehm und kostspielig. Er zieht es daher vor, das Oel in Mengen von 1500 Gall. (= etwa 7 Tonnen) in einer gewöhnlichen, aber vollkommen reinen, theer- und pechfreien Theerblase zu destilliren, bis beim Erkalten des Destillates Anthracen anfängt auszukrystallisiren. Jetzt

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, S. 548. — [2]) Chem. Ind. 1895, S. 331. — [3]) Engl. Pat. v. 24. Jan. 1874. — [4]) Engl. Pat. Nr. 4517, v. 7. Nov. 1878; Wagner's Jahresber. 1879, S. 1060. — [5]) Chem. News 33, 99, 168.

hält man mit dem Destilliren ein, wartet genügende Zeit zur Abkühlung und läßt den Rückstand in einen Behälter auslaufen und völlig abkühlen, wobei eine große Menge Anthracen auskrystallisirt. Gewöhnlich wird das Oel schon auf diesem Wege hinreichend erschöpft; wenn man aber will, so kann man die Preßöle noch ein- oder zweimal in derselben Weise behandeln. Das auskrystallisirende Rohanthracen enthält nach dem Filtriren und Pressen 17 Proc. Reinanthracen und kann durch Waschen unschwer auf 36 Proc. gebracht werden.

Watson Smith[1]) konnte aus dem abgepreßten Oele, nach warmer Behandlung mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge, noch eine große Menge Anthracen durch wiederholte Destillationen erhalten. Das letzte Oel siedete von 260 bis 290°; die Fraction von 260 bis 280° hielt sich ganz farblos bei längerem Stehen, zeigte einen angenehmen, an Heu erinnernden Geruch und ein specifisches Gewicht von 1,04. Das Oel ist leicht mischbar mit Paraffinöl oder thierischen Oelen und löst ziemlich viel Talg auf. Schon für sich selbst ist es ein gutes Schmiermittel. Auch aus gewöhnlichem, zum Kreosotiren verkauftem Schweröl konnte er noch 0,28 bis 0,45 Proc. Rohanthracen (von nicht bestimmtem Gehalte) isoliren; ja Spuren desselben fanden sich schon in dem „Leichtöl" (der nach dem Aufhören des Rohbenzols kommenden Fraction).

Fr. Boleg[2]) schlägt eine theilweise Verarbeitung des Anthracenöls durch Druckdestillation bei einem Ueberdruck von 4 bis 5 Atm. vor. Man soll dabei ein schön hellgelbes und mild riechendes Oel erhalten, das weit besser und vielseitiger anwendbar ist, als das gewöhnliche Anthracenöl. Ebenso kann man dabei auf eine Mehrausbeute an Anthracen, sowie auf die Gewinnung von Chrysen und Pyren arbeiten. Bei Anwendung eines höheren Druckes (10 bis 12 Atm.) soll man aus Anthracenöl noch etwa 6 bis 8 Proc. benzolhaltiges Leichtöl erzielen können, was sich natürlich angesichts der gegenwärtigen Benzolpreise nicht rentirt. Die dabei entfallenden Rückstände, theils weiche, theils härtere, stark glänzende Peche sollen sich sehr gut zur Herstellung von Eisenlacken, Schiffspech u. dergl. verwenden lassen.

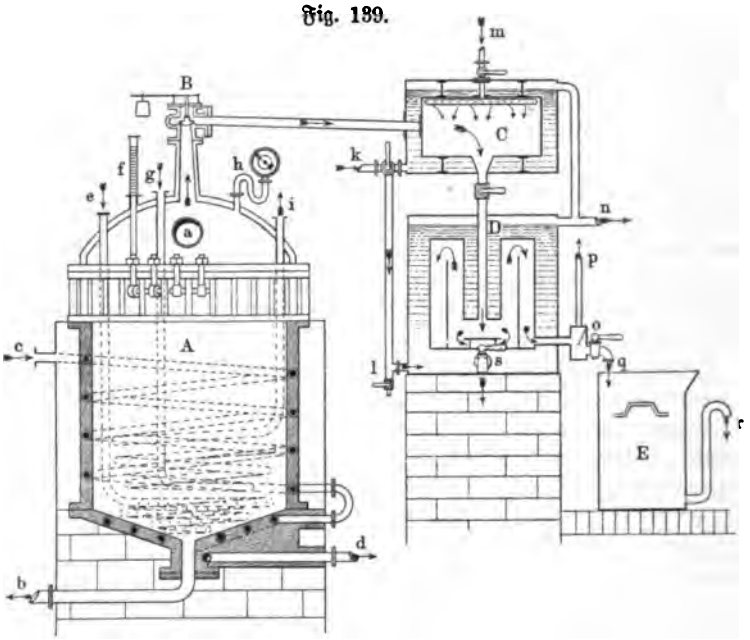
Der Apparat, dessen er sich dabei bedient, ist folgender. Der Destillationskessel *A* (siehe Fig. 139 a. f. S.) kann von verschiedener Größe, Form, Construction und Montirung sein. Je nach der herrschenden Temperatur und dem nöthigen Druck wählt man denselben aus Guß- oder Schmiedeeisen, mit Doppelwandung für Dampfheizung, oder direct in freiem Feuer sitzend. In der Skizze ist die vortheilhafteste Construction gegeben, welche Th. und A. Frederking[3]) für Erhitzung mit überhitztem Dampf patentirt worden ist. *B* ist ein selbstthätiges Uebergangsventil, das beliebig auf denjenigen Druck eingestellt werden kann, bei welchem die Destillation stattfinden soll und welches daher nur bei diesem Druck die Dämpfe nach den Condensatoren entweichen läßt. *C* ist ein Vorkühler mit Wasserbrause, welcher den Zweck hat, die aus

[1]) Privatmittheilung. — [2]) Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1898, S. 9 und 24. — [3]) D. R.-P. Nr. 63315.

dem Apparat entweichenden Dämpfe schneller abzukühlen und Entzündungs- oder Explosionsgefahren möglichst zu vermeiden. *D* ist der Condensator und *E* eine Kanne mit Ablaufvorrichtung für das ausgeschiedene Wasser nach Art der Florentiner Flaschen.

Die weitere Ausrüstung der Apparatur ist folgende: Kessel *A* besitzt den Füllstutzen *a* und das Ablaufrohr *b* und die in die Kesselwand mit eingegossene Dampfschlange *cd* für indirecten, je nach Bedürfniß gewöhnlichen oder überhitzten Dampf. Auf seinem Boden angebracht ist die perforirte Dampfschlange *e* für directen, gewöhnlichen oder überhitzten Dampf und außerdem besitzt er im Inneren noch die Dampfschlange *gi* für indirecten Dampf; *f* ist das Thermometer, das in besonderen Fällen durch ein Pyrometer ersetzt wird. *k* und *l*

Fig. 139.



bezeichnet die beliebig regulirbare Zuleitung des Kühlwassers in die Condensatoren, *m* diejenige für die Brause des Vorkühlers, *n* den Ablauf des Kühlwassers, *o* und *p* die Ableitung der nicht condensirten Gase, *q* den Ablauf der leichteren, im Condensator continuirlich fractionirten Destillate, *s* den der schwereren Hauptdestillate und endlich *r* den Ablauf des abgeschiedenen Wassers.

Der Kessel wird am Besten nur bis zu $^2/_3$ seines Füllraumes mit dem zu destillirenden Material angefüllt, geschlossen, und das Uebergangsventil *B* auf den gewünschten Druck eingestellt. Dann beginnt man sofort mit dem Erhitzen durch die Schlangen *cd* und *gi*, indem man je nach der erforderlichen Temperatur nur eine derselben, oder beide in Gebrauch nimmt. Zweckmäßig verwendet man zu Anfang der Arbeit nur gewöhnlichen Dampf von 5 bis 6 Atm. Spannung und überhitzt diesen erst nach und nach auf die erwünschte Tem-

peratur. Will man gleichzeitig directen Dampf durch die Schlange e eintreten lassen, so muß derselbe die gleiche Temperatur besitzen, wie der Kesselinhalt, weshalb man ihn zweckmäßig aus dem gleichen Ueberhitzer, welcher die indirecten Schlangen bedient, entnimmt. Von Wichtigkeit ist dabei, daß man nicht früher directen Dampf in den Apparat eintreten läßt, als bis der Kessel ruhig im Gange ist.

Bei sorgfältiger Einhaltung dieser Einzelheiten soll man verhältnißmäßig rasch und unschwer mit dem Apparat in Gang kommen und mit demselben, da das Druckventil eine Explosionsgefahr ausschließt, ebenso leicht und verlässig wie mit jedem anderen Destillirapparate arbeiten können. Boleg hat seine Arbeiten, deren Resultate doch wohl noch der Bestätigung bedürfen, auch auf andere Theerdestillate ausgedehnt und kommen wir bei deren Besprechung auf dieselben zurück.

Nach einem Patente von H. Günther (D. R.-P. Nr. 9566 vom 28. Octbr. 1879 und Nr. 11930 vom 8. Mai 1880) eignet sich das vom Anthracen abgepreßte Oel sehr gut zur Herstellung von schwarzen Buchdruckfarben. Man soll es mit 10 Proc. Kupferchlorid kochen, wodurch es eine schwarzbraune Farbe annimmt. Der Firniß setzt sich zusammen aus 40 Thln. Pech oder Asphalt, 28 Thln. rectificirtem Terpentinöl, 2 Thln. Anilinviolett und 24 Thln. Schweröl-Rückstand.

Seit einer Reihe von Jahren wird (zuerst von Avenarius) ein conservirendes Anstrichmittel für Holz unter dem Namen Carbolineum in den Handel gebracht, das wesentlich aus Anthracenöl besteht. Zur Verbesserung dieses Mittels behandelt Rich. Avenarius (D. R.-P. Nr. 46021) die hierfür bestimmten, leicht erwärmten Oele unter starkem Rühren mit Chlor. Durch diese Behandlung soll die Viscosität und der Entflammungspunkt erhöht, das specifische Gewicht vergrößert und der dem Rohcarbolineum anhaftende, unangenehme Geruch beseitigt werden (?). Eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen, im Handel befindlichen Marken von Carbolineum gegenüber dem Carbolineum D. R. P. Nr. 46021 hat F. Filsinger[1]) ausgeführt.

Graf und Co. (D. R.-P. Nr. 63318) empfehlen die Behandlung von Holz- und Steinkohlentheerölen mit ozonisirtem Sauerstoff, bezw. ozonisirter Luft, um dieselben für den Anstrich oder die Imprägnirung von Holz geeigneter zu machen.

Statistisches.

Das Ausbringen von Anthracen differirt sowohl nach der Beschaffenheit des Theers, als auch nach der auf seine Gewinnung verwendeten Sorgfalt. Schottischer Theer giebt wenig, zuweilen gar kein Anthracen; deutsche und holländische Fabriken erhalten 0,3, 0,35 oder höchstens 0,45 Proc. vom Theer an Anthracen (Luck's Probe); in England aber erhält man weit mehr, nämlich aus Provinz-Theer im Durchschnitt 0,5, aus Londoner Theer 0,8 bis 0,9 Proc.

[1]) Chem.-Ztg. 1891, S. 544.

vom Theer. Aus einer freundlichen Mittheilung von Herrn Leahy erhellt, daß man zu Sittingbourne (Kent) im Durchschnitt von 18 Monaten 0,676 Proc. des Theers an Reinanthracen erhalten hatte.

H. Elliot[1]) giebt das Ausbringen von Anthracen aus Wassergastheer auf 2,63 Proc. an.

Man vergleiche auch die Angaben im 5. Cap., S. 385 u. ff.

W. H. Perkin[2]) schlägt die jährliche Erzeugung von Anthracen in England auf etwa 6000 Tonnen von 30 Proc. oder beinahe 2000 Tonnen Reinanthracen an. Dies ist weit mehr als die Alizarinfabrikation gegenwärtig verbraucht, und es scheint daher hoffnungslos, noch mehr Anthracen durch Destillation von Pech (S. 423) oder durch Ueberhitzung von Petroleumrückständen und dergl. (S. 129) oder durch Destillation von Harz mit Alkalien (Patent von R. Irvine, E. P. Nr. 4276, 1882) gewinnen zu wollen.

Nach glaubwürdigen Angaben kann man annehmen, daß in Deutschland im Jahre 1880 circa 1400 Tonnen Reinanthracen von den Alizarinfabrikanten verbraucht wurden. Hiervon lieferten die deutschen Theerdestillationen ungefähr 200 Tonnen; der Rest kam wesentlich aus England. Inzwischen hat sich der Verbrauch an Anthracen, namentlich durch Entdeckung neuer Farbstoffe daraus, nicht unwesentlich gehoben, aber damit hat auch die Production, besonders in Deutschland durch Verarbeitung des Koksofentheers, Stand gehalten, doch wird der Markt nach wie vor durch die englische Einfuhr beherrscht.

Im Handel erscheint das Anthracen in zwei Qualitäten; eine hochprocentige A.-Qualität, mit ungefähr 40 bis 45 Proc. Reingehalt und eine B.-Qualität, mit etwa 25 bis 30 Proc. Reingehalt. Nach einer englischen Quelle[3]) nennt man A.-Anthracen solches, welches hauptsächlich aus Newcastler Kohlen erhalten worden ist und daher weniger Paraffin und andere, schwer entfernbare Verunreinigungen enthält, als das B.-Anthracen aus der Kohle von Lancashire und Yorkshire und anderen Districten, wo viel Cannelkohlen mit vergast werden. Die englische Verkaufseinheit bildet das „Unit", das ist $^1/_{100}$ Centner = 508 g Reinanthracen.

Die Preisschwankungen des Anthracens sind enorm gewesen. Perkin[4]) bezahlte für das englische Pfund (453 g) 1870/71 $1^1/_2$ Sh., 1872 $1^1/_2$ bis 5 Sh., sogar $5^1/_2$ Sh.; 1881 war der Preis etwa 3 Sh., 1886 aber nur 9 d.; im Juli 1887 wieder 1 Sh. 3 d. Gegenwärtig (August 1899) wird auf dem Londoner Marte das Unit (A.-Qualität, 30 proc.) mit 4 d. gehandelt.

Eigenschaften und Analyse des Anthracens.

Die Eigenschaften des reinen Anthracens s. S. 178.

Das Rohanthracen ist, wenn nicht sublimirt, was gewöhnlich erst in den Farbenfabriken geschieht, eine braungrüne zerreibliche Masse, welche immer noch die meisten auf S. 460 angeführten Stoffe enthält.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 6, 248 (1884). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 433. — [3]) Chem. Trade Review 1887, p. 300. — [4]) Wagner's Jahresber. 1879, S. 1068.

Zeidler[1]) hat bei einer ausgedehnten Untersuchung des Rohanthracens folgende Körper gefunden:

I. Unlöslich in Essigäther. Anthracen, Chrysen und andere noch nicht untersuchte Körper.

II. Löslich in Essigäther.

A. Löslich in kaltem 40procentigem Weingeist:

1) Unlöslich in Schwefelkohlenstoff: Carbazol.

2) Löslich in Schwefelkohlenstoff: Phenanthren, Fluoren, ein bei 92,5° schmelzender Kohlenwasserstoff.

B. Löslich in mäßig warmem Benzol: Synanthren, Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 97° und 104°.

C. Löslich in heißem Benzol: Anthracen, Pseudophenanthren.

D. Unlöslich in heißem Benzol: Carbazol.

Methylanthracen wird nicht von Zeidler erwähnt, obwohl es in manchen Rohanthracenen in Menge vorkommt.

Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe des Rohanthracens geben meist charakteristische Pikrinsäureverbindungen; Watson Smith[2]) hat auch ihre Reactionen mit geschmolzenem Antimon- und Wismuthchlorid als Erkennungsreactionen vorgeschlagen. Das Nähere interessirt den Theerdestillateur weniger als den Alizarinfabrikanten.

Immerhin mag eine von G. Schulz[3]) aufgestellte Tabelle (a. f. S.) über einige Eigenschaften der wichtigsten Bestandtheile des Rohanthracens hier Platz finden.

Bei dem hohen Werthe des Anthracens und bei dem außerordentlich wechselnden Gehalte des Rohproductes an Reinanthracen ist es selbstverständlich von großer Wichtigkeit, brauchbare Methoden für dessen Bestimmung zu haben. Früher begnügte man sich mit Auswaschungsmethoden, welche jedoch ihrem Zwecke so unvollkommen entsprachen, daß sie fast allgemein durch die, freilich bedeutend umständlichere, Luck'sche Methode (s. u.) verdrängt worden sind. Immerhin müssen auch die älteren Methoden hier noch beschrieben werden, obgleich sie heute thatsächlich nur noch historischen Werth haben.

Die Auswaschungsmethoden verfolgen sämmtlich den Zweck, durch geeignete Lösungsmittel die fremden Bestandtheile zu entfernen und reines Anthracen zurückzulassen. Es liegt auf der Hand, daß dieses nicht mit irgend welcher Genauigkeit geschehen kann; einerseits sind die Verunreinigungen nie ganz löslich in den angewendeten Mitteln, zuweilen sogar noch schwerer löslich als das Anthracen selbst; andererseits lösen sich bei gründlicher Behandlung auch merkliche Mengen von Anthracen mit auf. Verschiedene Lösungsmittel geben schon aus diesem Grunde ganz abweichende Resultate; aber wenn auch davon nicht die Rede ist, daß man durch diese Methoden wirklich den Gehalt an Rein-

[1]) Ann. d. Chem. 191, 285. — [2]) Chem. News 40, 26. — [3]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, Braunschweig 1886, I. Bd., S. 203.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in heißem Alkohol, Benzol ꝛc.	Schmelzpunkt des Pikrats	Oxydationsproducte mit Chromsäure
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	99°	280°	leicht	123°	Naphtalsäure
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	113°	295°	„	82°	Diphenylenketon
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	100°	340°	„	143°	Phenanthrenchinon u. Diphensäure
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°	schwer	182°	— —
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	213°	360°	„	170°	Anthrachinon, gegen CrO_3 beständig
Acridin	$C_{13}H_9N$	107°	über 360°	leicht	—	— —
Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109°	„	„	183°	Diphenylencarbonsäure
Pseudophenanthren	$C_{16}H_{12}$	115°	„	„	147°	ein Chinon (Schmelzpunkt 170°)
Pyren	$C_{16}H_{10}$	149°	„	„	217°	Pyrenchinon
Methylanthracen	$C_{15}H_{12}$	200°	„	schwer	—	Anthrachinoncarbonsäure u. Chinon
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250°	„	„	163°	Chrysochinon
Parachrysen (Picen?)		320°	„	„	—	—
Phenylnaphtylcarbazol (Chrysogen?)		330°	„	„	—	$C_{16}H_8O_2$, $C_{16}H_9NO_2$ u. Phtalsäure

Ueber das Verhalten einiger dieser Bestandtheile zu Alkohol und Toluol giebt nachstehende Tabelle nach Becchi [1]) Aufschluß:

	Formel	100 Thle. Tolulol lösen		100 Thle. absoluter Alkohol lösen	
		in der Kälte	bei 100°	in der Kälte	beim Siedepunkte des Alkohol
Naphtalin	$C_{10}H_8$	bei 16,5° = 31,94 Thle.	in allen Verhältnissen	bei 15° = 5,29 Thle.	in allen Verhältnissen
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	„ 16,5° = 0,92 „	12,94 Thle.	„ 16° = 0,076 „	0,83 Thle.
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	„ 16,5° = 33,02 „	in allen Verhältnissen	„ 16° = 2,62 „	10,08 „
Pyren	$C_{16}H_{10}$	„ 18° = 16,54 „	sehr löslich	„ 16° = 1,37 „	3,08 „
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	„ 18° = 0,24 „	5,39 Thle.	„ 16° = 0,097 „	0,17 „

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1976.

anthracen erfahren könnte, so ergiebt doch jede Methode für sich ziemlich unter einander übereinstimmende Resultate, freilich nur unter der Voraussetzung, daß absolut dieselben Versuchsbedingungen eingehalten werden, über welche der Käufer und Verkäufer sich mit einander verständigen müssen. In dem Kaufcontracte muß nicht nur die Art des Lösungsmittels (z. B. Schwefelkohlenstoff oder Alkohol), die Menge desselben und bei Alkohol das specifische Gewicht stipulirt sein, sondern die Art und Weise der Manipulation muß auch genau beschrieben werden. Wenn es sich z. B. um ein öliges Product handelt, so wird man einen höheren Werth finden, wenn die Probe vor der Analyse ausgepreßt wird, weil das nicht ausgepreßte Oel die Auflösungsfähigkeit des anzuwendenden Mittels für Anthracen erhöht.

Von Wichtigkeit für eine zuverlässige Bestimmung des Reingehalts eines Rohanthracens ist vor Allem die Art und Weise, wie das Durchschnittsmuster, z. B. von einer Sendung, gezogen wird. Dies geschieht heute wohl ganz allgemein nach folgendem Verfahren. Die das Anthracen enthaltenden Fässer, und nur in solchen kommt dasselbe zum Versandt, werden der Reihe nach neben einander gelegt und jedes Faß an beiden Böden mit einem etwa $1^1/_2$ zölligen Bohrer angebohrt. Zur Entnahme der Probe aus den so vorbereiteten Fässern dient ein, der Länge nach aufgeschlitztes Stahlrohr mit Handgriff und geschärfter Kante von etwa 50 bis 60 cm Länge, welches auf beiden Seiten des Fasses durch die gebohrten Oeffnungen bis etwa zur Mitte desselben eingedreht wird. Man erhält auf diese Weise je einen Kern, der durch den ganzen Inhalt des Fasses hindurchreicht. Die einzelnen Stichproben werden zusammengerieben und mehrmals durch ein Sieb geschlagen (bei öligen Proben durch gelinden Druck mit einem Pistill hindurchgetrieben) und aus der so vorbereiteten Masse die Gegenmuster gezogen. Vielfach wird auf gleiche Weise die Probe auch noch quer durch die einzelnen Fässer gezogen.

Folgendes sind die einzelnen in der Praxis angewendeten Analysenmethoden:

1. Alkoholprobe (englische). Von dem im Mörser gut zerriebenen Muster werden 50 g abgewogen und mit 150 g Alkohol von der im Contract stipulirten Stärke (gewöhnlich 0,825 specif. Gew.) gut umgerührt; das Becherglas wird mit einem Uhrglase bedeckt, allmälig bis zum Sieden erhitzt und dann durch Einstellen in Wasser von 15,5° abgekühlt. Nach einer Stunde wird die Flüssigkeit durch ein Filter decantirt und das Ungelöste allmälig mit Alkohol von derselben Stärke wie vorher und bei einer Temperatur von 15,5° ausgewaschen, bis Filtrat und Waschflüssigkeit zusammen 400 ccm betragen. Wenn am Boden des Bechergläses sich deutlich wahrnehmbarer Sand befindet, so hält man diesen zurück; das Uebrige wird in ein Wiegeglas gebracht, bei 100° im Wasserbade getrocknet und gewogen. Sein Gewicht, mit 5 multiplicirt, wird als Procentigkeit des Anthracens angenommen.

Nach Auerbach (a. a. O., S. 11) erhitzt man 20 g Anthracen mit 100 ccm Alkohol von 98° und wäscht, bis das Volumen 300 ccm beträgt.

Um das sogenannte Reinanthracen dieser Probe auf fremde unlösliche Körper zu prüfen, werden zuweilen 5 g mit so viel Alkohol gekocht, bis alles

Anthracen gelöst ist, und die Flüssigkeit siedend heiß abfiltrirt. Der Rückstand wird mit siedendem Alkohol ausgewaschen und der in dieser Flüssigkeit unlösliche Theil, welcher, wenn er mehr als 1 Proc. beträgt, als verfälschender Zusatz zu betrachten ist, von dem vorher erhaltenen Procentsatz abgezogen.

Jedenfalls wird der Schmelzpunkt des sogenannten Reinanthracens untersucht. Hierzu wird dasselbe in England in ein fein ausgezogenes Glasröhrchen gebracht, in welchem es eine Länge von ungefähr 25 mm einnimmt; dieses wird durch ein Stückchen Gummischlauch an ein gutes Thermometer befestigt und mit diesem in ein Paraffinbad eingesenkt, welches langsam erhitzt wird. Der Punkt, bei welchem der erste Tropfen herabrinnt, wird als Schmelzpunkt genommen. Nach vollständiger Verflüssigung wird die Lampe entfernt und die Temperatur beobachtet, bei welcher wieder Erstarrung eintritt; das Mittel zwischen diesem und dem vorhin gefundenen Punkte wird als mittlerer Schmelzpunkt bezeichnet und sollte nicht unter 190° sein.

Zuweilen wird folgendes Verfahren eingeschlagen. Man nimmt 190° C. (oder eine andere Temperatur) als Normalschmelzpunkt an und bestimmt nun, wie viel Substanz von diesem Schmelzpunkte mit einer unbestimmten Menge Alkohol, stets von dem gleichen specifischen Gewichte (meist 0,825) erhalten wird. Man behandelt eine Probe, wie oben angegeben, und bestimmt den Schmelzpunkt. Wenn dieser 190° ist, so ist alles in Ordnung; wenn darüber, so macht man eine neue Probe mit weniger Alkohol, wenn darunter mit mehr Alkohol. Wenn z. B. Probe Nr. 1 mit 150 ccm Alkohol gekocht und auf 400 ccm gewaschen worden ist und dann 40 Proc. vom Schmelzpunkt 195° gegeben hat, so kocht man Probe Nr. 2 mit nur 100 ccm Alkohol und wäscht auf 300 ccm; dies giebt mehr, z. B. 49 Proc. vom niedrigeren Schmelzpunkte, etwa 188°. Man findet dann die bei 190° schmelzende Menge durch die Proportion:

$$195 - 188 : 49 - 40 = 195 - 190 : x,$$

wo x den zu der niedrigen Procentigkeit zu addirenden Betrag bedeutet. Beim Ausrechnen ergiebt sich:

$$x = \frac{9 \times 5}{7} = 6{,}4,$$

also enthält das Muster $40 + 6{,}4 = 46{,}4$ bei 190° schmelzende Substanz.

Die Alkoholmethode ist schon principiell ungenau, denn der Alkohol löst stets etwas Anthracen, während er das Chrysen nicht entfernt. Diese beiden entgegengesetzten Fehler können sich zufällig einmal compensiren, meist jedoch gewiß nicht, und deshalb kann diese Methode keinesfalls als irgend genau bezeichnet werden.

2. Schwefelkohlenstoffmethode. In England werden 10 g des gut gemischten Musters in einer Flasche mit Glasstopfen mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt und eine Stunde bei 15,5° stehen gelassen. Man bringt das Ungelöste auf ein Filter, wäscht die Flasche mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff nach, läßt aber etwelchen Sand zurück. Nach dem Durchlaufen der Flüssigkeit wird das Filter sanft, aber schnell, mit den Fingern und dann zwischen Lösch-

papier in einer starken Presse ausgepreßt. Das Unlösliche wird auf ein Uhrglas gebracht, eine Stunde bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht mit 10 multiplicirt giebt die Grädigkeit an. Der „mittlere“ Schmelzpunkt der Substanz sollte 212 bis 214° nicht übersteigen.

Déhaynin erhitzt 20 g Anthracen mit 40 ccm Schwefelkohlenstoff 20 Minuten unter fortwährendem Schütteln, läßt auf 15° abkühlen, filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht mit so viel Schwefelkohlenstoff aus, daß das Ganze 100 ccm beträgt. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen und als reines Anthracen angenommen.

Perkin reibt 50 g Anthracen mit 10 Maßunzen (= 280 ccm) Petroleumäther vom specif. Gew. 0,740 an, colirt durch Leinwand und wäscht das Gefäß und den Rückstand mit weiteren 20 Unzen (= 560 ccm) aus. Das Filter wird erst mit der Hand, dann in einem Schraubstock ausgepreßt. Der Rückstand wird gepulvert, in eine etwa 6 bis 7 Unzen (168 bis 196 ccm) fassende Flasche gebracht und 2 bis 3 Minuten mit 5 Unzen (= 140 ccm) Schwefelkohlenstoff stark geschüttelt. Hierauf bringt man ihn auf ein gewogenes Filter preßt zwischen Filtrirpapier, trocknet und wägt das Reinanthracen. Dieses soll einen „mittleren“ Schmelzpunkt von nicht unter 200° und nicht über 212° zeigen.

Die Methode mit Schwefelkohlenstoff oder mit diesem und Petroleumäther hat sich lange im Gebrauch erhalten, obwohl sie vielleicht noch weniger brauchbar als die mit Alkohol ist. Chrysen löst sich nur höchst wenig in Schwefelkohlenstoff und man kann daher bei diesem Verfahren ein Product erhalten, welches den richtigen Schmelzpunkt zeigt und doch kein Anthracen ist. Außerdem löst der Schwefelkohlenstoff 2 Proc. Anthracen, und es werden in Folge seiner schnellen Verdampfung je nach der Art des Arbeitens von verschiedenen Chemikern ganz variirende Resultate erhalten, nämlich Abweichungen von 4 bis 6 Proc.; solche von 2 bis 3 Proc. sind bei dieser, wie auch der Alkoholmethode, ganz gewöhnlich.

Ein Vergleich zwischen den Resultaten der Alkohol- und der Schwefelkohlenstoffmethode zeigt, daß diese beiden keineswegs in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen. Bei geringer Waare giebt die Alkoholprobe viermal so viel als die Schwefelkohlenstoffmethode; dann nähern sich die Resultate einander immer mehr, und bei den höchsten Graden kehrt sich das Verhältniß um. Auch die Schmelzpunkte zeigen höchst beträchtliche Verschiedenheiten. Dies geht aus einer Tabelle von Versmann über 30 Duplicat-Analysen nach beiden Methoden hervor, welche wir nicht erst wiedergeben wollen.

3. Anthrachinonanalyse. Bei der technischen Behandlung des Anthracens in den Alizarinfabriken wird dasselbe zuerst in Anthrachinon verwandelt. Dieses erscheint in reinem Zustande als eine Masse von blaßgelben Nädelchen, nach der Sublimation als lange, dünne, goldgelbe Nadeln, vom Schmelzpunkte 277°. Es siedet erheblich über dem Siedepunkte des Quecksilbers, sublimirt aber weit früher. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien und wird selbst durch heiße concentrirte Salzsäure oder Kalilauge nicht angegriffen. In concentrirter heißer Schwefelsäure löst es sich auf und wird durch Ver-

dünnung wieder ausgeschieden. Es ist sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, aber besser in heißem Benzol.

Die Oxydation des Rohanthracens zu Anthrachinon und Bestimmung des letzteren ist schon von E. Kopp als die einzig zuverlässige Methode zur Analyse des hier in Rede stehenden Productes vorgeschlagen worden. Aber ehe diese Methode aus dem Stadium eines Vorschlages sich zu einer wirklich brauchbaren und zuverlässigen erheben konnte, mußten viele Punkte eingehend untersucht und andere später modificirt werden. Dies ist wesentlich von E. Luck geschehen, und wird deshalb diese Methode mit seinem Namen bezeichnet. Sie ist in Folgendem nach Auerbach (a. a. O., S. 15 ff.) dargestellt.

Luck mußte zuerst bestimmen, ob eine gewogene Menge reinen Anthracens bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure die theoretisch verlangte Menge Anthrachinon liefert; ob dieses bei längerer Berührung mit Chromsäure nicht in ein höheres Oxydationsproduct übergeht, und wie die regelmäßigen, zufälligen oder absichtlich zugesetzten Begleiter des Anthracens sich bei der Oxydation mit Chromsäure verhalten. Folgendes waren Luck's Resultate:

I. Reines Anthracen liefert, wenn es in Eisessig gelöst und bei der Siedetemperatur mit 3 bis 4 Thln. Chromsäure behandelt wird, 99,4 Proc. von der theoretisch berechneten Menge Anthrachinon.

II. Reines Anthrachinon, in essigsaurer Lösung mit 3 bis 4 Thln. Chromsäure zwei Stunden lang gekocht, gab nach der Verdünnung mit Wasser die ursprüngliche Menge des angewendeten Anthrachinons (angewendet 0,447 g, erhalten 0,446 g). Neuere Versuche widerlegen dies jedoch; durch successive Behandlung von Anthrachinon mit immer neuen Mengen von Eisessig und Chromsäure kam man von 1 g 93,2 procentigem Anthrachinon auf 0,576 g. Daher kann das Anthrachinon nicht so widerstandsfähig gegen die oxydirende Wirkung der Chromsäure sein, als Luck es angiebt.

III. Die Begleiter der Verunreinigungen des Anthracens werden bei hinreichend langer Oxydation mit Chromsäure sämmtlich in in Säuren oder Alkalien lösliche Körper verwandelt und können so vom Anthrachinon getrennt werden. Dies gilt für Phenanthren, Chrysen, Paraffin, Brandharze ꝛc.

Luck's Methode in ihrer ursprünglichen Form ist folgende: 1 g des zu untersuchenden Anthracens wird in einer kleinen Kochflasche in 45 ccm siedenden Eisessigs gelöst. Wenn nöthig, wird die Lösung siedend heiß durch ein kleines Filter filtrirt; dann wird eine Lösung von 10 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig in kleinen Mengen zugefügt, jedoch so, daß die Flüssigkeit fortwährend schwach kocht. Man läßt die Chromsäurelösung so lange zufließen, bis eine bestimmte und bleibende grüngelbe Farbe auftritt, oder bis nach längerem Kochen ein Tropfen der Lösung, auf eine blanke Silbermünze gebracht, nach einigen Minuten einen röthlichen Fleck von Silberchromat erzeugt. Die Flüssigkeit wird nun abkühlen gelassen, allmälig mit 150 ccm Wasser verdünnt, nach einigen Stunden filtrirt, das auf dem Filter verbleibende Anthrachinon erst mit Wasser, dann mit heißer, sehr verdünnter Kalilauge und schließlich abermals mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Nach dem Wiegen wird das Anthrachinon schnell vom Filter entfernt, letzteres wieder gewogen

und sein Gewicht von dem ursprünglichen Bruttogewichte abgezogen. Zu dem so erhaltenen Nettogewichte wird 0,01 g hinzuaddirt, weil, wenn nach obigen Angaben 50 ccm Eisessig und 150 ccm Wasser angewendet werden, 10 mg im Filtrate gelöst bleiben. — Die Chromsäure des Handels enthält oft Blei; in diesem Falle muß man das Anthrachinon nach dem Waschen mit Wasser und Alkali mit einer heißen Lösung von essigsaurem Ammoniak behandeln.

Bald stellte es sich heraus, daß man auf diesem Wege noch keine ganz richtigen Resultate erhält. Ein Theil der Verunreinigungen wird doch nicht völlig oxydirt und wird also als Anthrachinon mit bestimmt. Luck schrieb deshalb später vor, das erhaltene Anthrachinon noch mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu behandeln. Man spült das mit Alkali gewaschene Anthrachinon in ein kleines Becherglas oder eine Schale, macht schwach alkalisch, erhitzt zum schwachen Kochen und setzt eine Lösung von übermangansaurem Kali nach und nach zu, bis dieselbe nicht mehr reducirt wird und anstatt der grünen Farbe eine schwach rothe auftritt. Man fügt nun ein wenig Oxalsäure und Schwefelsäure zu, um den Ueberschuß an übermangansaurem Kali zu reduciren und das gebildete Mangansuperoxyd zu lösen und filtrirt durch dasselbe Filter, wäscht völlig neutral, dann mit verdünnter Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt wie oben. Luck giebt an, daß gewöhnlich 10 g Chromsäure genügend sind, in manchen Fällen jedoch 15 g zur vollständigen Oxydation gebraucht werden. Nach Auerbach führt diese Unbestimmtheit oft zu fatalen Resultaten. So wurde z. B. ein Rohanthracen in vier Analysen mit 10 g Chromsäure oxydirt und jedesmal = 26 Proc. bestimmt, während sechs Analysen mit Anwendung von je 15 g Chromsäure nur 23 Proc. ergaben, obwohl in beiden Fällen ein Ueberschuß an Chromsäure vorhanden war. Vermuthlich oxydirt ein geringer Ueberschuß von Chromsäure in Gegenwart von essigsaurem Chromoxyd das Anthracen nicht weiter; man muß dazu einen größeren Ueberschuß an Chromsäure anwenden. Es würde sich daher empfehlen, bei allen Anthracen-Contracten 15 g Chromsäure für 1 g Rohanthracen vorzuschreiben, was in allen Fällen zu genügen scheint. Die Dauer der Oxydation ist von keinem Einfluß; drei bis vier Stunden sind genügend, und sechs bis acht Stunden verändern nicht das Resultat.

Ein Einwand gegen Luck's Methode ist (nach Auerbach) das heiße Filtriren, welches nöthigenfalls vorgenommen werden soll. Organische Körper werden ohnehin während der Oxydation zerstört; unorganische, die ja meist nicht flüchtig sind, z. B. Sand, werden am besten durch Einäschern einer Probe von Rohanthracen bestimmt. Sollen aber die in Eisessig unlöslichen Körper bestimmt werden, so ist es jedenfalls viel richtiger, eine gewogene Menge von Rohanthracen vollständig mit Eisessig zu extrahiren, als das für die Analyse bestimmte Gemisch heiß zu filtriren, wobei ein Theil des Anthracens durch Verdampfen des Eisessigs und Auskrystallisiren im Filter verloren geht.

J. T. Brown[1]) will die Analyse durch Entnahme einer größeren Durch-

[1]) Chem. News 34, 136.

schnittsprobe und andere Vorsichtsmaßregeln genauer machen. Man wägt 50 g Rohanthracen ab und mißt zugleich 250 ccm Petroleumäther ab. Mit einem Theile des letzteren reibt man das Anthracen zu einem dünnen Brei an, bringt diesen auf ein tarirtes Filter, aber mit Zurücklassung von Sand ꝛc. im Mörser und wäscht mit dem übrigen Petroleumäther nach. Das Filter läßt man abtropfen, faltet es zusammen, preßt es zwischen Fließpapier, trocknet es bei 60 bis 80° und wägt. Der Filterinhalt wird zermahlen und ein Gramm davon für die Anthrachinonbestimmung abgewogen. — Dieser Vorschlag ist unbrauchbar, weil die Temperatur, das specifische Gewicht des Petroleumäthers ꝛc. das Resultat wesentlich beeinflussen, und der Petroleumäther gerade die dem Anthracen nahe stehenden Kohlenwasserstoffe nicht entfernt.

Ein weiterer Fehler der Luck'schen Probe ist es, daß auch nach Behandlung mit Chamäleon das Anthrachinon noch nicht rein ist. Es müßte sich sonst unverändert in Schwefelsäure lösen und erst über 200° in Sulfosäure übergehen. Das Luck'sche Chinon wird aber durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure braun oder blau, was die Gegenwart fremder Kohlenwasserstoffe anzeigt; selbst wenn die Schwefelsäure ungefärbt bleibt, erhält man doch eine gefärbte Lösung, wenn man hierauf das Chinon mit verdünnter Natronlauge auskocht. Daher variiren auch die Resultate der Reinigung mit Chamäleon von denjenigen der (jetzt zu beschreibenden) Reinigung mit Schwefelsäure um 1 bis 8 Proc.

Meister, Lucius und Brüning[1]) haben aus diesem Grunde der Analyse die folgende Form gegeben, welche jetzt fast allgemein gebräuchlich ist und oft als „Höchster Probe" bezeichnet wird. 1 g Rohanthracen wird mit 45 g Eisessig in einer Halbliterflasche zum Kochen erhitzt. Während des Kochens setzt man allmälig eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 g Wasser zu. Der Zusatz sollte zwei Stunden dauern und dann noch zwei Stunden länger gekocht werden. Man läßt den Kolben mit Inhalt 12 Stunden stehen, setzt 400 ccm Wasser zu und läßt wieder drei Stunden stehen. Das gebildete Chinon wird auf ein Filter gebracht und gewaschen: erst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem, etwas alkalischem Wasser, dann mit kochendem reinem Wasser. Der Inhalt des Filters wird in eine kleine Porzellanschale gespült und bei 100° getrocknet. Hierauf setzt man 10 g rauchendes Vitriolöl von 68° B. zu und erhitzt 10 Minuten auf 100° im Wasserbade, oder besser auf 112° im Luftbade. Die so erhaltene Lösung des Chinons wird in eine flache Schale gegossen und zur Absorption von Wasser 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen gelassen. Dann setzt man 200 ccm Wasser zu, läßt erkalten, sammelt das ausgeschiedene Chinon auf einem Filter und wäscht es wie oben mit Wasser bis völlig neutral, dann mit heißer verdünnter Natronlauge und schließlich wieder mit heißem Wasser. Hierauf spült man es mit Wasser in eine kleine Schale, trocknet es bei 100° und wägt. Alsdann erhitzt man die Schale, bis das Anthrachinon vollkommen verflüchtigt ist, und wägt die Schale mit den darin enthaltenen Verunreinigungen zurück. Die Differenz

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 61.

zwischen beiden Wägungen giebt das reine Chinon. Eine Correctur für das in der Essigsäure gelöste Chinon ist unter den hier vorgeschriebenen Verhältnissen nicht nöthig oder zulässig. Aus diesem berechnet sich dann das Anthracen wie gewöhnlich, indem 100 Chinon = 85,58 Anthracen ist. Folgende Tabelle wird die Rechnung ersparen.

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
1	0,86	35	29,95	68	58,21
2	1,71	36	30,81	69	59,06
3	2,56	37	31,66	70	59,91
4	3,42	38	32,53	71	60,77
5	4,28	39	33,38	72	61,62
6	5,14	40	34,23	73	62,47
7	5,99	41	35,09	74	63,33
8	6,86	42	35,94	75	64,19
9	7,71	43	36,79	76	65,05
10	8,56	44	37,65	77	65,90
11	9,42	45	38,51	78	66,77
12	10,27	46	39,37	79	67,62
13	11,16	47	40,22	80	68,46
14	11,98	48	41,09	81	69,32
15	12,84	49	41,94	82	70,17
16	13,70	50	42,79	83	71,02
17	14,55	51	43,65	84	71,88
18	15,42	52	44,50	85	72,74
19	16,27	53	45,35	86	73,60
20	17,12	54	46,21	87	74,45
21	17,98	55	47,07	88	75,32
22	18,83	56	47,93	89	76,17
23	19,68	57	48,78	90	77,02
24	20,54	58	49,65	91	77,88
25	21,40	59	50,50	92	78,73
26	22,26	60	51,35	93	79,58
27	23,11	61	52,21	94	80,44
28	23,98	62	53,06	95	81,30
29	24,83	63	53,91	96	82,16
30	25,67	64	54,77	97	83,01
31	26,53	65	55,63	98	83,87
32	27,38	66	56,49	99	84,73
33	28,23	67	57,34	100	85,58
34	29,09				

Nach den Untersuchungen von F. H. Davis und Lucas[1]) stimmt das Resultat der Luck'schen Methode durchaus nicht mit dem der Schwefelkohlenstoffprobe; letztere giebt meist erheblich zu viel, doch erhielt Davis z. B. aus

[1]) Chem. News 29, 169; 30, 190; 31, 209.

demselben Muster mit Alkohol von 0,825 34,645 Proc. (Schmelzpunkt 187,5°), mit Schwefelkohlenstoff 23,250 Proc. (Schmelzpunkt 198,2°), mit der Luck'schen Methode 28,358 Proc. Lucas fand mit der Schwefelkohlenstoffmethode in drei Fällen 0,4 bis 2,7 Proc. zu wenig, in 17 Fällen 2,5 bis 23,78 Proc. zu viel. Uebrigens konnte er Luck's Angaben dahin bestätigen, daß alle neben dem Anthracen vorkommenden Substanzen durch die Behandlung mit Chromsäure in Substanzen umgewandelt werden, welche in verdünntem Alkali löslich sind.

G. Schultz[1]) macht darauf aufmerksam, daß die Luck'sche Methode insofern ein zu ungünstiges Resultat ergebe, als bei ihr das Methylanthracen durch die Chromsäure in lösliche Anthrachinoncarbonsäure oxydirt und so entfernt wird, während doch in der Fabrik aus dem Methylanthracen ein Chinon und aus diesem Methylalizarin entsteht, das ein eben so guter Farbstoff wie das Alizarin sei. Dem ist aber nicht so; die aus Methylanthracen entstehenden Producte ertheilen dem Alizarin eine sehr unangenehme Nuance, und die Alizarinfabrikanten scheuen daher das Methylanthracen fast ebenso sehr wie das Paraffin[2]). Es kommt jedoch nur in dem aus der Wasch-Naphta gewonnenen Anthracen in größerer Menge vor (S. 445).

Holland[3]) wendet gegen die von Meister, Lucius und Brüning gegebene Vorschrift (Höchster Methode) ein, daß 1. die 55 ccm Eisessig, trotz der Verdünnung mit 400 ccm Wasser, immer etwas Chinon in Lösung halten, nämlich im Durchschnitt 0,0023 g; 2. daß kochendes Wasser ein wenig Chinon löse, nämlich bei Anwendung von 500 ccm 0,0019 g; 3. daß bei dem zweimaligen Abspülen vom Filter ein kleiner Verlust unvermeidlich ist, den er auf 0,0020 g schätzt. Dies macht bei sorgfältigster Ausführung 0,0065 Chinon = 0,0055 Anthracen, und diese Menge sollte man stets zu der gefundenen zuaddiren. (Nach der uns von competentester Seite gegebenen Auskunft sind die Holland'schen Correctionen unzulässig, weil das nach der Höchster Methode erhaltene Anthrachinon selbst nicht ganz rein ist, vielmehr etwas Methylanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäure und Paraffin enthält, welcher Fehler leicht 1 Proc. und darüber nach der entgegengesetzten Richtung wie die Holland'sche Correction betragen kann.)

Nach einer Mittheilung von H. Schwarz in Wagner's Jahresbericht für 1877, S. 921, sei die beste Probe des Rohanthracens die, daß man es mit einer kaltgesättigten Lösung von Anthracen in Eisessig auswasche. Diese Probe scheint nirgends im Gebrauch zu sein.

Das nach der Höchster Methode erhaltene Anthrachinon soll krystallisirt und schwach gelb sein. Orange oder rothe Farbe deutet auf die Anwesenheit von Phenanthren- und Chrysenchinon ꝛc. Letzteres wird auch durch die indigblaue Färbung erkannt, welche die Schwefelsäure annimmt. Bei unreinem Anthrachinon nimmt sowohl die Schwefelsäure als die Natronlauge beim Waschen eine dunkle Farbe an. Die erwähnten Chinone hindern nicht die

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 1051. — [2]) Vergl. Römer u. Link, ibid. 1883, S. 695. — [3]) Gedrucktes Circular, datirt Manchester, Februar 1879.

Krystallisation des Anthrachinons; wohl aber geschieht dies bei Anwesenheit der Verbindung $C_{16}H_9NO_2$, des Chinons des Imidophenylnaphtyls (s. u.), welches eine der Ursachen der amorphen Theilchen bildet. Diese Verunreinigung kann durch etwas längeres Erhitzen mit Schwefelsäure vermieden werden, und man sollte dies stets ausführen, wenn das rohe Anthrachinon ein verdächtiges Aussehen hat (Allen).

Es ist bemerkenswerth, daß die Anthrachinonmethode selbst in ihrer vollkommensten Form noch nicht durchaus zuverlässige Resultate giebt. Zuweilen giebt prachtvoll krystallisirtes und schönst aussehendes Chinon ganz schlechtes Alizarin. Die Ursache hiervon ist noch unbekannt; vermuthlich enthält solches Chinon nicht nur reines Anthrachinon, sondern auch die Abkömmlinge anderer Kohlenwasserstoffe als des Anthracens, welche dem Anthrachinon an Aussehen und chemischen Eigenschaften so nahe stehen, daß man bisher keine Mittel kennt, sie vom Anthrachinon selbst zu trennen. Manche behaupten, daß diese schlechten Chinone leichter löslich in Eisessig seien; aber dies ist nicht erwiesen, und die Frage muß als eine noch ungelöste hingestellt werden.

H. Basset[1]) machte zu der Anthrachinonanalyse von Luck den Vorschlag, das Anthrachinon einige Zeit mit Chromsäurelösung und Salpetersäure zu kochen; reines Anthrachinon soll hierdurch keinen weiteren Gewichtsverlust erleiden, wohl aber das aus technischen Anthracenen erhaltene, 1 bis 2 Proc. und mehr. In einer späteren Publication[2]) macht derselbe darauf aufmerksam, daß unter gewissen Umständen die Essigsäure im Stande ist, Chromsäure zu reduciren, und daß dies nicht ohne Einfluß bei der Anthracenprüfung bleibe. Er untersuchte zwei Proben Eisessig auf ihr Verhalten gegen Chromsäure. Die reinere vom Schmelzpunkt 16,7° reducirte schon in der Kälte nach 24 Tagen von 15 g Chromsäure 0,16 g, nach vierstündigem Kochen, wobei die Bedingungen der Anthracenprüfung eingehalten wurden, 4,44 g; die geringere vom Schmelzpunkte 13,3° reducirte unter den gleichen Bedingungen 0,87 bezw. 6,45 g Chromsäure. Daraus ergeben sich für die Anthracenprüfung folgende Winke: Bei Verwendung geringerer Qualitäten von Eisessig fallen die Resultate zu hoch aus; beim Aufbewahren der Chromsäurelösung nimmt ihre Stärke ab, was von dem gleichen Einflusse auf das Analysenresultat ist. Die geringere Sorte Eisessig enthielt kleine Mengen von Aldehyd, Aceton ꝛc.

Nach A. G. Perkin[3]) ist über die Natur der bei der Chinonanalyse auftretenden, und durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das gebildete Chinon zerstörten Verunreinigungen nichts bekannt. Er vermuthet, daß es Chromverbindungen von durch die Oxydation entstandenen Carbonsäuren oder Phenolen sind, die erst durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt werden können. Ueber die häufig im Handel vorkommende, schlechtere (B-)Qualität des Rohanthracens, welche nur nach besonderen Verfahren ein gutes Alizarin zu liefern im Stande sind, äußert er sich dahin, daß man sie an der Anwesen-

[1]) Chem. News 73, 178; Jahrb. d. Chem. 1896, S. 390. — [2]) Chem. News 79, 157; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 429. — [3]) Journ. Soc. Dyers and Colourists 1897, April; Mon. scientif. [4] 11, II, 498; Chem. Centralbl. 1897, S. 447.

heit filziger Massen (im Anthrachinon?) erkennen kann, über deren Natur bis jetzt nichts Näheres bekannt ist. Sehr häufig enthält diese Marke β-Methylanthracen. Die beste Werthbestimmung für derartige Qualitäten ist nach Perkin in zweifelhaften Fällen stets die Verarbeitung auf Alizarin selbst.

Imidophenylnaphtyl, welches die Reinigung des Anthrachinons erschwert, kann nach Nickels[1]) durch sein charakteristisches Absorptionsspectrum erkannt werden. Man löst das Rohanthracen in heißem Benzol, filtrirt und beobachtet das Spectrum der Lösung. Obiger Körper wird angezeigt durch zwei schwarze, deutlich begrenzte Bänder zwischen den Linien *F* und *G* und ein anderes, noch stärker als *G* brechbares.

Die Gegenwart des so schädlichen Paraffins (vgl. S. 447) kann nach Allen (Commercial Organic analysis, II, 529) in folgender Weise entdeckt werden: Man erhitzt 10 g des Anthracens mit 108 ccm (= 200 g) starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Auflösung, also etwa 10 Minuten, wobei erheblichere Mengen von Paraffin sich als Oeltröpfchen an der Oberfläche zeigen werden. Die Lösung gießt man vorsichtig in ein hohes Becherglas, welches 500 ccm Wasser enthält, rührt gut um und läßt abkühlen. Das Paraffin wird an die Oberfläche steigen; es wird nach dem Erkalten abgenommen, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier getrocknet und gewogen. Im schottischen Anthracen findet man meist zwischen 2 und 5 Proc. Paraffin.

Für die Bestimmung des Paraffins im Rohanthracen haben auch F. Heusler und E. Herde[2]) eine Methode angegeben, welche in Folgendem besteht: Mindestens 2 g des zu untersuchenden Rohanthracens werden in ein Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt eingewogen und anfangs tropfenweise und unter Kühlung mit Eiswasser mit rauchender Salpetersäure (25 ccm auf je 2 g Anthracen) übergossen. Nachdem alle Salpetersäure zugesetzt ist, wird bis zur vollendeten Lösung des Anthracens digerirt, dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Paraffin geschmolzen ist. Nach dem Erkalten wird das Paraffin auf einem kleinen Asbestfilter abgesaugt und mit rauchender Salpetersäure so lange nachgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats sich bei Wasserzusatz nicht mehr trübt. Darauf wäscht man so lange mit Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Sodann bringt man unter das Filterröhrchen einen Reagircylinder und spült zunächst mit Alkohol, dann mit warmem Aether das Paraffin in diesen Cylinder. Die alkoholische Lösung wird in eine kleine Porzellanschale gegeben und auf dem Wasserbade verdunstet, dann die ätherische Lösung zugefügt und an einem warmen Orte verdampfen lassen. Das hinterbliebene Paraffin wird schließlich bei 105 bis 110° eine halbe Stunde getrocknet und gewogen.

Abgesehen von der oben angeführten Anthracenprobe von Meister, Lucius und Brüning, welche für Verkaufszwecke fast überall die allein übliche ist, wenden nach Nickels (mitgetheilt von Allen a. a. O.) manche Alizarin-

---

[1]) Chem. News 40, 270; 41, 52, 95 u. 117. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 253.

fabriken folgende modificirte Methode an, welche den Fabrikoperationen mehr angepaßt ist. Man arbeitet in sehr verdünnten Lösungen, wodurch das Anthracen in Chinon übergeht, aber die fremden Kohlenwasserstoffe kaum verändert werden. Letztere werden bei der darauf folgenden Behandlung mit Schwefelsäure in lösliche Producte umgewandelt, und nach einer zweiten Behandlung bleibt fast ganz reines Anthrachinon zurück. Bei sorgsamer Arbeit und einiger Uebung bekommt man durch diese Fabrikoperation en miniature constante und sehr genaue Resultate. Die wichtigste Fehlerquelle ist dabei eine unvollkommene Verwandlung des Anthracens in Chinon, in deren Folge es dann durch die Schwefelsäure ebenfalls mit aufgelöst wird; aber hiergegen kann man sich durch mikroskopische Prüfung des Oxydationsproductes sichern. Folgendes sind die Einzelheiten des Verfahrens:

10 g Anthracen werden in einem Mörser zu unfühlbarem Pulver zerrieben und mit 20 g saurem chromsaurem Kali gründlich durchgerieben; die Mischung wird in einer großen Porzellanschale mit 1 Liter Wasser zum Kochen erhitzt und 30 g Schwefelsäure, verdünnt mit gleichem Volum Wasser, in kleinen Portionen im Verlaufe einer Stunde zugegeben, unter fortwährendem Kochen und Umrühren der Flüssigkeit. Man kocht noch drei Stunden unter beständiger Erneuerung des verdunstenden Wassers, da man nur in so verdünnten Lösungen das Anthracen zu Chinon oxydiren kann, ohne zugleich seine Begleiter zu oxydiren. Man filtrirt dann, wäscht den Rückstand, bis alles Chromsalz völlig entfernt ist, trocknet bei 100° und erfährt so das Gewicht des „rohen Fabrik-Chinons", welches 40 bis 50 Proc. reines Chinon enthält. Ehe man es reinigt, löst man eine Spur davon in heißem Benzol, giebt einen Tropfen der Lösung auf ein Objectglas, läßt auskrystallisiren, bedeckt mit einem Deckglase und beobachtet unter dem Mikroskope, ob sich unoxydirtes Anthracen in scharfen, kantigen, über einander liegenden Tafeln zeigt, welche weder mit den sternförmig gruppirten Nadeln des Anthrachinons, noch mit den anderen Kohlenwasserstoffen (?), außer etwa mit Naphtalin, verwechselt werden können. Wenn also kein Anthracen mehr da ist, reinigt man jetzt das rohe Chinon wie folgt. Man erhitzt es in einer kleinen, flachen Schale mit seinem vierfachen Gewichte starker Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade unter Umrühren und stellt dann die Schale neben eine größere Schale mit heißem Wasser unter eine Glocke, wobei die Schwefelsäure sich allmälig verdünnt und das Chinon auskrystallisirt. Nach 12 Stunden taucht man die Schale in 500 ccm Wasser ein und bringt zum Kochen, läßt abkühlen, filtrirt, wäscht den Rückstand, bis er ganz säurefrei ist, und behandelt ihn auf dem Filter mit verdünnter kochender Natronlauge (1,04 specif. Gew.), bis das Filtrat farblos abläuft. Dann wäscht man die Natronlauge mit warmem Wasser aus, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt. Das Product ist grüngrau oder schiefergrau, deutlich krystallinisch und enthält 80 bis 95 Proc. wirkliches Anthrachinon. Man entnimmt davon circa 1 g (genau gewogen) und erhitzt dies 10 Minuten im Wasserbade mit dem zehnfachen Gewichte starker Schwefelsäure, setzt einer feuchten Atmosphäre aus, löst in Wasser, filtrirt, behandelt mit Natronlauge ꝛc., ganz wie vorher. Jetzt erhält

man ganz reines Anthrachinon, dessen Gewicht auf das des halbgereinigten berechnet wird, von dem es entnommen war.

Hieran schließe sich die Erwähnung einer Methode zur Ermittelung der Menge von Anthracen im Theer, obwohl dieselbe bei der kleinen Substanzmenge nicht großes Zutrauen für ihre Genauigkeit erweckt. C. Nicol[1]) destillirt 20 g Theer und fängt die Dämpfe in einer U-förmigen Vorlage auf, welche durch ein Paraffinbad auf 200° erhalten wird. Hier gehen die leichter flüchtigen Oele fort, während Anthracen ꝛc. zurückbleiben. Da ein wenig davon auch im Retortenhalse zurückbleibt, so schneidet man diesen ab, zerstößt das Glas und setzt es zu dem Destillat in der Vorlage. Dieses wird nun in Eisessig gelöst und nach Luck's Methode bestimmt.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1876, S. 318.

Achtes Capitel.

Das Schweröl.

Wir behandeln in diesem Capitel die Verwendung resp. weitere Verarbeitung derjenigen Theerdestillate, welche zwischen dem „Mittelöl“ oder „Carbolöl“, also dem hauptsächlich Phenol und Naphtalin liefernden Theile, und dem Anthracenöle in der Mitte stehen. In erster Linie gehört hierher also die von 240° bis etwa 270° übergehende Fraction von der ersten Destillation des Theeres; hierzu kommt aber nun von beiden Seiten her dasjenige, was bei der Verarbeitung der früheren und späteren Fractionen auf Phenol, Naphtalin und Anthracen in Abgang kommt. Alles, was man zu nichts Anderem gebrauchen kann, wird in das Reservoir für Schweröl gegossen.

Zur Aufbewahrung der großen Mengen von Schweröl, welche sich in den Fabriken oft ansammeln, müssen entsprechend große Behälter vorhanden sein, welche nicht bedeckt zu sein brauchen, da das Oel ja nicht leicht flüchtig ist und das Regenwasser auf seiner Oberfläche liegen bleibt, während die Pumpen von unten das Oel absaugen. Sicherer gegen Feuersgefahr ist es bei tief liegenden Behältern doch, wenn dieselben geschlossen sind. Zu La Villette hat man große, stehende Eisencylinder auf hohen Mauerpfeilern, unter welchen, vollständig sichtbar und zugänglich, sich ein Wasserreservoir befindet. Dies gestattet, ein etwaiges Lecken sofort zu bemerken und jedenfalls ein Eindringen des Oeles in das Erdreich zu verhüten. Wo es hierauf nicht so strict ankommt, wird man meist die Oelbehälter ganz oder theilweise in den Boden versenken. Eisen (Kesselblech) ist als Material dem Cementmauerwerk vorzuziehen.

Nach Watson Smith ist es vortheilhaft, ein Dampfrohr im Schwerölbehälter anzubringen, um das oft in großen Mengen auskrystallisirende Naphtalin zum Schmelzen zu bringen, ehe man größere Mengen des Oeles zur Versendung wegpumpt.

Das Schweröl (huile lourde, creosote oil, dead oil) zeigt in frischem Zustande eine hellgelbgrüne Farbe und starke Fluorescenz, welche durch die

Einwirkung von Luft und Licht noch zunimmt; nach einiger Zeit wird es viel dunkler, und zwar flaschengrün im reflectirten und dunkelroth im durchfallenden Lichte. Im späteren Stadium der Destillation wird es immer dunkler und seine Consistenz größer. Sein Geruch ist ganz ausnehmend charakteristisch, unangenehm, fast ekelerregend; vermuthlich wird er durch noch nicht isolirte Schwefelverbindungen hervorgerufen. Es hat nicht nur ölige Consistenz, sondern fühlt sich auch ölig an; bald aber wirken seine Säuren ätzend auf die Haut ein. Es ist stets schwerer als Wasser; die letzten Antheile zeigen etwa 1,070 specif. Gew.

Als Bestandtheile sind im Schweröl nachgewiesen: Naphtalin, Methylnaphtalin, Anthracen, Phenanthren und die dazwischen liegenden Kohlenwasserstoffe; Phenol, Kresol ꝛc.; Anilin und sämmtliche andere im dritten Capitel (S. 217 ff.) beschriebene basische Körper. Sicherlich enthält das Kreosotöl noch viele andere, bis jetzt noch nicht aufgefundene Körper.

Einen wichtigen Einblick in die Beschaffenheit des Schweröls (dem hier auch noch, wie früher ja allgemein, das Anthracenöl beigesellt ist) gewähren folgende, von Watson Smith[1]) angestellte Versuche mit dem Destillate einer im Großen mit Theer von Lancashire ausgeführten Operation. Hierbei wurde die Probe Nr. 1 genommen, nachdem 150 Gall. herübergekommen waren, Nr. 2 von den nächsten 100 Gall., Nr. 3 von den nächsten 100, Nr. 4 von den ersten rothen (Anthracen-) Oelen, Nr. 5 von den letzten Oelen.

Nr. 1 war von heller Farbe und erstarrte beim Abkühlen fast vollständig durch Ausscheiden von Naphtalin.

Nr. 2. Gelbliches Oel, mit wenig Naphtalinkrystallen.

Nr. 3. Ganz ähnlich.

Nr. 4. Rothes Oel, mit wenig Ausscheidungen.

Nr. 5. Rothes Oel, beim Erkalten erstarrend.

Sie enthielten alle ein wenig Wasser. Von allen wurden Proben destillirt mit folgenden Resultaten in Procenten, wobei der beigesetzte Buchstabe *N* bedeutet, daß beim Erkalten Naphtalin auskrystallisirt, *O*, daß alles flüssig bleibt, *A*, daß Anthracen auszukrystallisiren beginnt. (Siehe nebenstehende Tabelle).

Die erste Bearbeitung, welche des Schweröl erfährt, ist die, daß man es direct aus der Destillation in offene, kastenartige Reservoirs pumpt oder drückt, in denen das Oel erkalten, und den größten Theil des darin enthaltenen Naphtalins ausscheiden kann. Der Gehalt des Kreosotöls an Naphtalin ist ein sehr beträchtlicher und beträgt selten unter 40 Proc.; häufig sogar noch mehr. Das Oel erstarrt daher in der Kälte zum größten Theil und zeigt auf der Oberfläche in der Regel eine dichte, zusammenhängende Decke von Naphtalin. Die zur Aufnahme desselben bestimmten Krystallisirgefäße haben am Boden einen Ablaßhahn, dessen Verbindung mit dem Reservoir vor Einbringen des Oels mit einem Holzpflock verschlossen wird. Nach dem gänzlichen

[1]) Privatmittheilung.

Temperatur	Nr. 1 Proc.	Nr. 2 Proc.	Nr. 3 Proc.	Nr. 4 Proc.	Nr. 5 Proc.
Bis 180°	1,0	—	6,6	1,0	2,7 *O*
„ 210°	6,3 *N*	—	4,7 *N*	2,0	1,1
„ 220°	10,0	16,0 *N*	1,6	8,3 *N*	0,7
„ 230°	12,0	5,5	7,6	2,0	0,7
„ 240°	14,3	13,8	1,8	4,7	0,9
„ 250°	13,3	9,8	8,3	— *O*	3,3
„ 255°	—	—	—	—	—
„ 260°	9,3	4,9 *O*	9,3	9,7	0,7
„ 270°	7,0 *O*	8,9	1,6 *O*	12,0 *A*	1,8
„ 280°	4,3 *A*	4,9 *A*	8,7	8,7	1,8 *A*
„ 290°	3,7	3,5	6,6 *A*	5,4	1,8
„ 300°	3,7	3,8	11,3	4,3	5,9
„ 310°	3,7	2,1	4,5	3,0	12,0
„ 320°	3,7	2,8	1,3	7,3	8,2
„ 330°	—	—	—		4,0
„ 335°	—	2,8	—	6,0	—
„ 340°	—	—	—		—
„ 345°	—	2,1	—		—
„ 350°	—	—	—		—
„ 360°	—	—	1,6	18,0	—
Ueber 360°	—	—	—	—	—
Gelbes Rohanthracen	7,1	4,8	18,0	—	34,0
Orange oder rothe Substanz	—	1,8	4,3	5,3	16,0
	99,4	87,5	97,8	97,7	95,6
Zustand des beim Rectificiren zurückgebliebenen Pechs	gut	sehr gut	halb verkokt	hart	fängt an zu verkoken
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
In toto krystallisirendes Naphtalinöl	65,2	45,1	33,3	15,0	0
Nicht krystallisirende Oele	7,0	13,8	10,3	9,7	11,9
Krystallisirendes Anthracenöl	26,2	28,6	47,6	70,0	83,7

Erkalten des Oels wird dieser Holzpflock herausgezogen und das flüssige Oel durch den Hahn entweder in Montejus abgezogen, von denen aus es in die betreffenden Vorrathsbehälter gedrückt wird, oder, falls diese letzteren tiefer liegen, direct in dieselben abgelassen.

Das abgeschiedene Naphtalin bildet eine zusammenhängende Krystallmasse, welche mit der Schaufel ausgestochen und auf Gefäße gebracht wird, auf denen sie noch vollständig abtropfen kann. Seine weitere Verarbeitung werden wir

in einem späteren Capitel kennen lernen. Vielfach wird die Ansicht vertreten, daß dieses aus Kreosotöl gewonnene Naphtalin zur Reinigung nicht geeignet sei und daher besser zu anderen Zwecken (Weichmachen des Pechs, Rußfabrikation) verwendet werden soll. Gut eingerichtete Fabriken finden indessen darin keine besondere Schwierigkeit und dies um so weniger, als auch das aus dem sogenannten Carbolöl abgeschiedene Naphtalin vor seiner weiteren Verarbeitung noch einer besonderen Destillation unterworfen werden muß.

Das Schweröl hat bis jetzt hauptsächlich folgende Verwendungen gefunden:

1. Zum Rectificiren, um besser verwerthbare Producte daraus zu erzeugen.
2. Zum Durchleiten durch glühende Röhren, um daraus Leuchtgas und besser verwerthbare Kohlenwasserstoffe zu erhalten.
3. Zum Imprägniren von Holz, um dasselbe zu conserviren.
4. Zum Weichmachen des harten Pechs.
5. Zur Darstellung von Theerfirniß, präparirtem Theer ꝛc.
6. Zu Schmieröl, theils roh, theils nach gewissen Vorbereitungen; auch zum Anreiben von billigen Erdfarben statt Leinöl.
7. Zum Verbrennen für Heizungszwecke.
8. Zum Verbrennen für Schwärzefabrikation.
9. Zur Beleuchtung.
10. Zum Carburiren von Leuchtgas.
11. Als antiseptisches Mittel.
12. Zum Blaudämpfen der Ziegel.

Von diesen Verwendungen sind diejenigen zum Weichmachen des Pechs und zur Darstellung von Firnissen, präparirtem Theer ꝛc. auf S. 356, 362 und S. 410 besprochen worden. Auch die Verbrennung des Schweröles zu Lampenschwarz (Rußschwarz), welcher an manchen Orten ein großer Theil desselben anheimfällt, braucht hier nur erwähnt zu werden, da sie genau so geschieht, wie es auf S. 284 schon für den Theer selbst beschrieben worden ist. Die Verbrennung für Heizzwecke geschieht ebenfalls genau in denselben Apparaten, wie sie beim Theer beschrieben worden sind (S. 248). Es werden also hier nur die anderweitigen Verwerthungsarten des Schweröles näher beleuchtet werden.

Rectification (Wiederdestillation) des Schweröles.

Diese Operation wird nur an wenigen Orten (namentlich auch in Schottland) vorgenommen. Sie hat zum Zweck, die im Schweröle stets aufgelöst bleibenden werthvollen Bestandtheile noch so weit als möglich herauszubekommen. Man destillirt es daher in den Theerblasen selbst, und macht ganz dieselben Fractionen wie in diesen; dabei bekommt man wohl kaum erwähnenswerthe Mengen von Leichtöl, aber zuerst etwas Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) und zuletzt etwas breiiges Anthracenöl, welche beide den entsprechenden Frac-

tionen von der ersten Theerdestillation beigefügt und mit diesen verarbeitet werden. Die Mittelfraction, welche jedenfalls die größte ist, verfällt dann den anderen aufgezählten Verwendungen des Schweröles. Ohne Zweifel wird auf diesem Wege das Schweröl am rationellsten verarbeitet; aber die Kosten für Brennmaterial, Unterhalt der Apparate und Arbeitslohn, sowie der unvermeidliche Verlust scheinen an den meisten Orten davon abzuschrecken. Vermuthlich dürfte die Destillation im luftverdünnten Raume auch hier sehr gut am Platze sein.

Noch seltener dürfte es sich bis jetzt lohnen, nach dem Vorschlage einiger Autoren das Schweröl vor der Destillation einer chemischen Reinigung durch Waschen mit Schwefelsäure und Natronlauge zu unterwerfen. Die erstere nimmt zwar die Basen auf, daneben aber noch eine Menge von anderen Bestandtheilen (als Sulfosäuren) und die Basen selbst haben bisher sehr wenig technische Verwendung, mit Ausnahme des Pyridinbasengemisches zur Denaturirung des Spiritus. Dieses aber wird einfacher und billiger aus der Reinigungssäure vom Leichtöle gewonnen. — Die Natronlauge würde die Phenole aufnehmen, aber zur Reindarstellung des eigentlichen Phenoles (der Carbolsäure) eignet sich viel besser das Carbolöl. Wenn es die Preisverhältnisse gestatten, zieht man die Phenole aus dem Schweröle allerdings durch Natronlauge aus. Man findet auch die Angabe, es sei das so gewaschene Oel von seinem üblen Geruch, der von schwefelhaltigen Körpern herrühre, durch Schütteln mit 4 Proc. seines Gewichtes Eisenvitriol zu befreien.

Bei der Destillation eines mit Säure und Lauge behandelten Schweröles wird man jedenfalls in der ersten Fraction (bis 215 oder 220°) wesentlich nur Naphtalin erhalten und dieses für sich auffangen, ebenso wie die letzte, anthracenhaltige Fraction. Der mittlere Theil wird jetzt tauglich zu Schmieröl, zum Anreiben von Farben, als Beleuchtungsöl (s. u.) sein. Nach Wurtz[1]) soll man folgendermaßen verfahren. Man destillirt das Schweröl aus Kesseln von 1000 bis 2000 Liter Inhalt und sammelt 1. das Product unter 120°, welches zum Rohbenzol geht; 2. das zwischen 121 bis 190° Uebergehende (?); 3. den Rückstand, welcher zum Theer zurückgeht. Die zweite Fraction wird erst mit Säure behandelt, um die Basen auszuziehen, dann mit Natronlauge, um die Phenole zu entfernen. Den Rückstand kann man zum Schmieren oder zur Imprägnirung von Holz gebrauchen, oder auch zu einem Beleuchtungsöle umwandeln. Zu letzterem Zwecke muß man das Naphtalin entfernen, und behandelt deshalb erst mit 10 Proc. concentrirter Schwefelsäure, dann mit Wasser, dann mit 6 Proc. concentrirter Natronlauge, rectificirt das Oel und behandelt es zuletzt mit Eisenvitriol zur Entfernung des üblen Geruches (vergl. oben). Das so gereinigte Product geht als „huile sidérale“ in den Handel[2]).

[1]) Matières colorantes, p. 33; Diction. de Chimie, I, p. 651. — [2]) Wir haben bei allen unseren Nachforschungen nicht finden können, daß solches „Sideralöl“ nach der von Wurtz beschriebenen oder einer ähnlichen Methode aus Steinkohlenschweröl bereitet irgendwo in den Handel kommt. Wenn nicht, wie so oft,

Nach einem Patente von Rohart (D. R.-P. Nr. 14924, vom 29. Jan. 1881) soll man schwere Oele (auch Erdpech, Rohpetroleum ꝛc.) mehrere Stunden mit Kalk in einer Blase erhitzen und dann destilliren.

Zersetzung des Schweröles durch hohe Hitzegrade.

Schon seit langer Zeit sind Versuche, zum Theil mit Erfolg, gemacht worden, um sonst schwer verwerthbare Oelrückstände aller Art in der Weise zu verwenden, daß man sie einer sehr hohen Hitze aussetzt, also z. B. sie durch glühende Röhren leitet. Hierbei war der Hauptzweck meist der, Leuchtgas dabei zu erzeugen, daneben aber auch der, besser verwerthbare Oele, meistens leichtere, zu erhalten. Wir haben schon früher (S. 124) gesehen, daß man aus den schweren Petroleum-, Braunkohlentheer- und Holztheer-Rückständen auf diesem Wege sowohl Benzol ꝛc. als auch Anthracen erhalten kann.

Mit der Verwerthung solcher schweren Oele zur Leuchtgasbereitung und daneben zur Darstellung von Beleuchtungsölen haben sich eine Anzahl von Chemikern beschäftigt, deren Arbeiten hier nur erwähnt werden sollen, zumal da sie meist nur Braunkohlen- oder Torföle bearbeiteten, wie Breitenlohner[1]), Vohl[2]) (welcher dieses Verfahren für unvortheilhaft hält), Walker und Smith[3]) u. A. m.

Speciell bezüglich auf den uns hier allein angehenden Fall ist ein 1861 von der Pariser Gasgesellschaft patentirter Apparat[4]) welcher durch Fig. 140 erläutert wird. Er besteht aus einer Batterie von gußeisernen cylindrischen Retorten *a*, an einem Ende geschlossen, am anderen Ende mit einem beweglichen Deckel versehen, welchen man zur Reinigung der Retorten abnehmen kann. Ungefähr 30 cm entfernt von einem Ende der Retorte befindet sich eine 20 bis 30 cm hohe Scheidewand *b*, deren Zweck es ist, das Oel davon abzuhalten, sich in dem nicht dem Feuer ausgesetzten Theile der Retorte zu verbreiten. Der dadurch abgeschlossene Retortenraum communicirt durch das Verbindungsrohr *c* mit einer Vorlage *d*, welche ihrerseits durch das Rohr *e* mit einer zweiten, gleichfalls für schwere Producte bestimmten Vorlage *d'* verbunden ist; aus letzterer werden die condensirten Producte durch die Röhren *gg'* entfernt, während die nicht condensirten Dämpfe in die Kühlschlange *f* gelangen und in der Vorlage *h* sich ansammeln können; *l* führt die uncondensirbaren Gase ab. Das Schweröl fließt aus dem Reservoir *k* durch den Hahn

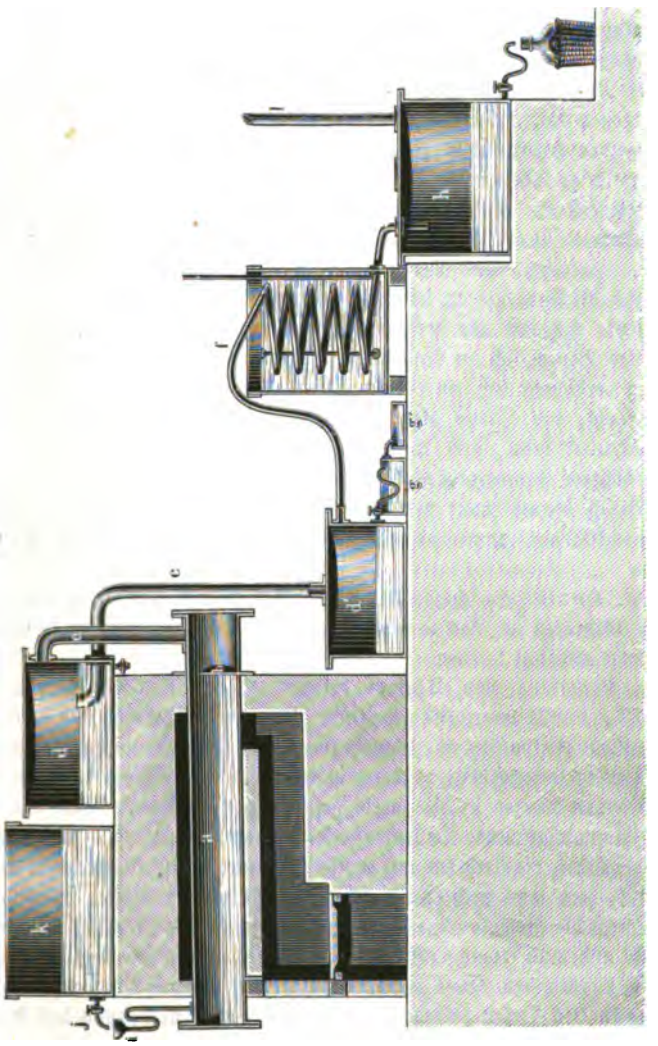
---

geradezu eine Verwechselung mit Braunkohlentheerölen vorliegt, kann man wohl nur annehmen, daß das von Wurtz beschriebene Verfahren früher versuchsweise ausgeführt wurde, aber wieder aufgegeben worden ist. Bei den jetzigen Preisen der Beleuchtungsöle ist es kaum denkbar, daß obige Behandlung rentiren könnte.

[1]) Dingl. Journ. 167, 378; 175, 392; Wagner's Jahresber. 1863, S. 691; 1865, S. 735. — [2]) Dingl. Journ. 177, 58; Wagner's Jahresber. 1865, S. 726. — [3]) Wagner's Jahresber. 1867, S. 762. — [4]) Technologiste 1861, p. 145; Wagner's Jahresber. 1862, S. 677; Girard et de Laire, Dérivés de la houille, p. 20.

j in den Absperrtrichter *i* und aus diesem in continuirlichem Strahle in die schon vorher zur Rothgluth erhitzte Retorte *a* ein, wo es sich bis zur Scheidewand *b* ausbreitet. Dabei zersetzt es sich in Graphit, welcher in der Retorte zurückbleibt, und flüchtige Producte, welche über die Scheidewand weg nach den

Fig. 140.



Vorlagen gelangen. In den Vorlagen *dd'* condensirt sich eine schwere, theerige Flüssigkeit, welche man mit mehr Schweröl mischt und wieder in die Retorte zurückfließen läßt (heut zu Tage würde man wohl zunächst das Anthracen daraus zu gewinnen suchen); die durch das Schlangenrohr *f* condensirte und in *h* angesammelte Flüssigkeit ist reich an Benzol, und wird wie

ein Rohbenzol umdestillirt. Das Gas, welches aus *l* ausströmt, wird zur Beleuchtung benutzt, und wurde damals als Hauptproduct angesehen.

Behrens[1]) wendete zu ähnlichem Zwecke einen aus feuerfesten Steinen gemauerten Ofen mit geheizter Sohle an. Derselbe wurde bis zu einer zwischen Roth- und Weißgluth gelegenen Temperatur erhitzt; dann wurde ein fingerdicker, continuirlicher Strahl Schweröl durch ein S-Rohr hineingeleitet. Die Verdichtungsvorrichtungen bestanden aus der gewöhnlichen Hydraulik und aus sehr weiten Röhren, welche trotzdem häufig durch in den Dämpfen und Gasen mitgenommenes Naphtalin und Ruß verstopft wurden. In der am Fuße des Ofens liegenden Hydraulik verdichtete sich die größte Menge des nicht zersetzten Oeles, der übrige Theil nebst Naphtalin und den gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffen erst im Kühlrohre. Auf diesem Wege lieferten die Schweröle durchschnittlich 2 Proc. Benzol und Toluol, dann etwas Xylol und höhere Homologe. Unterhalb und oberhalb der vorhin erwähnten Temperatur verminderte sich die Ausbeute an leicht siedenden Kohlenwasserstoffen. Im ersteren Falle zersetzte sich nur ein geringes Quantum Schweröl; im letzteren verwandelte das Benzol sich in Naphtalin. Am entferntesten Punkte der Kühlvorrichtung verdichtete sich ein Gemenge von Naphtalin, Benzol und Toluol. Auf der Sohle des Ofens bleibt Graphit zurück, welchen man in großen Stücken erhalten kann, und welcher ein werthvolles Heizmittel zur Hervorbringung höherer Temperaturen darstellt.

Natürlich könnte man den von Nobel in Baku zur Zersetzung von Petroleumrückständen angewendeten Apparat (S. 130) auch für Kreosotöl verwenden.

G. E. Davis' Vorschlag, alle Theerdestillate mit Ausnahme von Naphtalin und Anthracen in Gas zu verwandeln (S. 382), soll auch in diesem Zusammenhange erwähnt werden.

Zur Vergasung von Theeröl beschickt H. Kenyon[2]) (Engl. Pat. Nr. 13627, 1887) paarweise arbeitende Retorten mit Kohle und leitet von einem gewissen Zeitpunkte ab Wasserdampf und Theeröldampf, die in einer besonderen Retorte vorgeheizt werden, in die Retorten. Die Gase der zuletzt gefüllten Retorte werden in die zuerst gefüllte zurückgeleitet. Soll die Ausbeute an Ammoniak und Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe erhöht werden, so werden die Retorten mit wasserstoff-sauerstoff-stickstoffreichem Kohlenklein gefüllt, dem man noch eine gleiche Quantität Lederabfälle, Haare u. dgl. zusetzt. Durch die Retorte wird dann eine größere Menge Dampf und Kohlenwasserstoffe und auch etwas Luft geleitet. Anthracen und aromatische Kohlenwasserstoffe werden dem Gase durch Waschen mit schweren, bis zum Gefrierpunkte abgekühlten Oelen entzogen. Bezüglich der Beurtheilung des Werthes dieser Erfindung mag es genügen, wenn wir auf die Aeußerungen Kraemer's über den Dinsmore-Proceß hinweisen.

Früher würde es sich selten verlohnt haben, Theeröle in Gas zu ver-

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 361; Wagner's Jahresber. 1873, S. 763. — [2]) Chem. Ztg. 1889, S. 267.

wandeln, aber bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen scheint dies nicht geradezu unmöglich zu sein. Vergl. jedoch die Bemerkungen von Wright, S. 383.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man nach J. Young die schweren Oele der Paraffinreihe (von Boghead ꝛc.) dadurch in leichtere verwandeln kann, daß man sie in starken Eisenkesseln unter einem Druck von $1^1/_2$ Atm. erhitzt. Möglicher Weise würde dieses Verfahren auch bei schweren Steinkohlentheerölen günstige Resultate haben; über die Kosten der Operation, die Ausbeute ꝛc. läßt sich natürlich jetzt nichts sagen.

Inzwischen hat Boleg[1]) die Aufarbeitung des Kreosotöles durch Druckdestillation näher studirt. Bei der Anwendung von nur 3 bis 4 Atm. Druck und vorausgegangener Reinigung mit Schwefelsäure und Natronlauge ließ sich aus demselben ein leichteres, dünnflüssigeres, orangegelbes und fast geruchloses Theeröl herstellen, das ein neuartiges, helles, auch für Innenanstriche geeignetes Carbolineum abgiebt, und auch das im Rohöle enthaltene Naphtalin gewinnt man hierbei sehr gut und gleich ganz rein; leichtere Oele scheinen dabei aber nicht erhalten zu werden.

Verwendung der Schweröle als Schmiermittel.

Eine rationelle Verwendung zu diesem Zwecke kann nur stattfinden, wenn die Säuren (Phenole) des Theers entfernt sind, da diese geradezu frictionsbefördernd wirken. Auch das Naphtalin wirkt kaum günstig in dieser Beziehung. Dagegen ist das Gemisch von nicht erstarrenden Oelen, welche vor dem Anthracen und mit diesem kommen, allerdings geeignet zur Verwendung als Schmiermittel, wenigstens nach passender Behandlung, und ein solches Schmierfett wird auch ziemlich viel in Kohlengruben ꝛc. verwendet, obwohl die schweren Paraffin- und Petroleumöle einerseits, das Harzöl andererseits weit bessere Schmiermittel sind und zu so billigem Preise geliefert werden können, daß man es kaum nöthig hat, zu den Steinkohlentheerölen zu greifen.

Um diese Oele zu einigermaßen brauchbaren Schmierölen zu machen, müssen die Phenole entfernt werden, was natürlich von selbst geschieht, wenn man sie nach den obigen Vorschriften (S. 477) mit Alkalien und Säuren behandelt. Dies ist aber eben meist zu theuer, und die Wagenschmierfabrikanten begnügen sich daher mit einer Behandlung mit Kalk, ähnlich wie beim Harzöle, mit welchem wohl die Oele meist gemischt werden. Folgende Vorschrift findet sich in Thenius' Verwerthung des Steinkohlentheers (S. 92). Man stellt zunächst zwei Ansätze her. Zu dem ersten trägt man in einem Destillationsapparate in 50 kg rohes Harzöl allmälig 25 kg Kalkhydrat ein und erwärmt unter Umrühren bis zur vollständigen Lösung, dann noch eine Stunde lang unter Condensation der Dämpfe, läßt absitzen und das Klare ablaufen. Für den zweiten Ansatz trägt man in einem offenen Kessel 75 kg trockenes Kalkhydrat in ein Gemisch von 25 kg Harzöl und 25 kg schwerem, kreosotfreiem

[1]) loco cit.

Steinkohlentheeröl ein, erwärmt unter Umrühren, bis die Masse ganz homogen ist, und läßt unter Umrühren erkalten. Von jedem dieser Ansätze nimmt man 25 kg, vermischt dieselben in einem Kessel gleichmäßig und setzt unter folgendem Umrühren einen dritten Ansatz hinzu, bereitet aus 10 kg geschmolzenem Ozokerit, dem 25 kg schweres, kreosotfreies Steinkohlentheeröl und 25 kg schweres Harzöl beigemengt sind. Diese Masse wird erst hinzugegeben, nachdem sie etwas erkaltet ist, aber nicht so weit, daß sie zu erstarren anfinge. Um die Masse gelb zu färben, rührt man noch warm einige Kilogramm Curcuma ein; schwarzblau färbt man mit Kienruß, der mit Harzöl abgerieben ist.

Thenius beschreibt auch (a. a. O. S. 81) ein anderes Wagenfett, bestehend aus einer Mischung von Talg-Sodaseife, Fischthran-Kaliseife und Steinkohlentheeröl.

Dumoulin und Coutelle wollen Maschinenschmieröl darstellen, indem sie 100 kg Kreosotöl, 50 Liter Wasser, 1 kg Chlorkalk, 1 kg Soda und 5 kg Braunstein mischen, gut durcharbeiten, 24 Stunden absitzen lassen, das Klare vom Bodensatz und Wasser decantiren, durch Destilliren reinigen und je 100 kg des so gereinigten Oeles mit 25 kg Harzöl mischen; durch diese Vermischung soll der „gummige" Theil der Oele entfernt und dieselben geruchlos gemacht werden. Man könne auch das Oel destilliren, ehe man die Ingredientien zusetze.

Verwendung des Schweröles zur Beleuchtung.

Schon seit langer Zeit ist diese Verwendung hier und dort auf Hafendämmen, bei Eisenbahnarbeiten ꝛc. geschehen, wo es auf den Rauch nicht ankam. Die Verbrennung in offenen Gefäßen (Theerbecken) ist jedoch eine höchst unvollkommene, rohe Beleuchtungsart. Das Verfahren von Dumoulin und Coutelle (s. o.) soll die Schweröle auch zur Beleuchtung, selbst in Wohnzimmern, tauglich machen[1]), welches letztere freilich unglaublich erscheint.

Um einen guten Beleuchtungseffect zu erzielen, ist es durchaus nöthig, daß man einen Luftstrom einführt, welcher die Bildung des Rauches verhindert und den Ruß selbst zur Verbrennung bringt. Es liegt also hierbei alles an der Construction der Lampen. Für diesen Zweck hat sich sehr gut bewährt die Dampfstrahl-Oellampe von Hartmann und Lucke in Mülheim am Rhein[2]), welche deshalb im Folgenden beschrieben und in den Fig. 141 und 142 abgebildet werden soll. Der Dampfstrahl führt dabei der Lampe nicht nur den zum Brennen nöthigen Sauerstoff zu, sondern zersetzt auch die Kohlenstoffverbindungen chemisch, wodurch die Rußbildung vermieden und eine intensive Leuchtkraft erzielt wird. Man kann diese Lampe natürlich auch auf alle anderen, billigen kohlenstoffreichen Erd- und Theeröle anwenden; sie bedarf keiner mechanischen Luftgebläse, sondern läßt sich überall, wo Dampf vorhanden ist, ohne Umstände aufstellen, eignet sich also namentlich zur Beleuchtung von großen Fabriksälen, Hofräumen u. dergl., dagegen nicht für Localitäten, wo man weniger intensive, sondern mehr vertheilte Lichtwirkung braucht.

[1]) Wagner's Jahresber. 1860, S. 577. — [2]) D. R.-P. Nr. 9195, 1879.

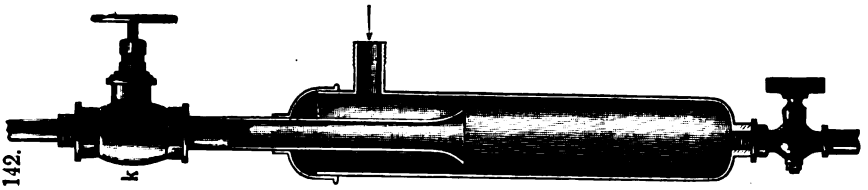


Fig. 142.

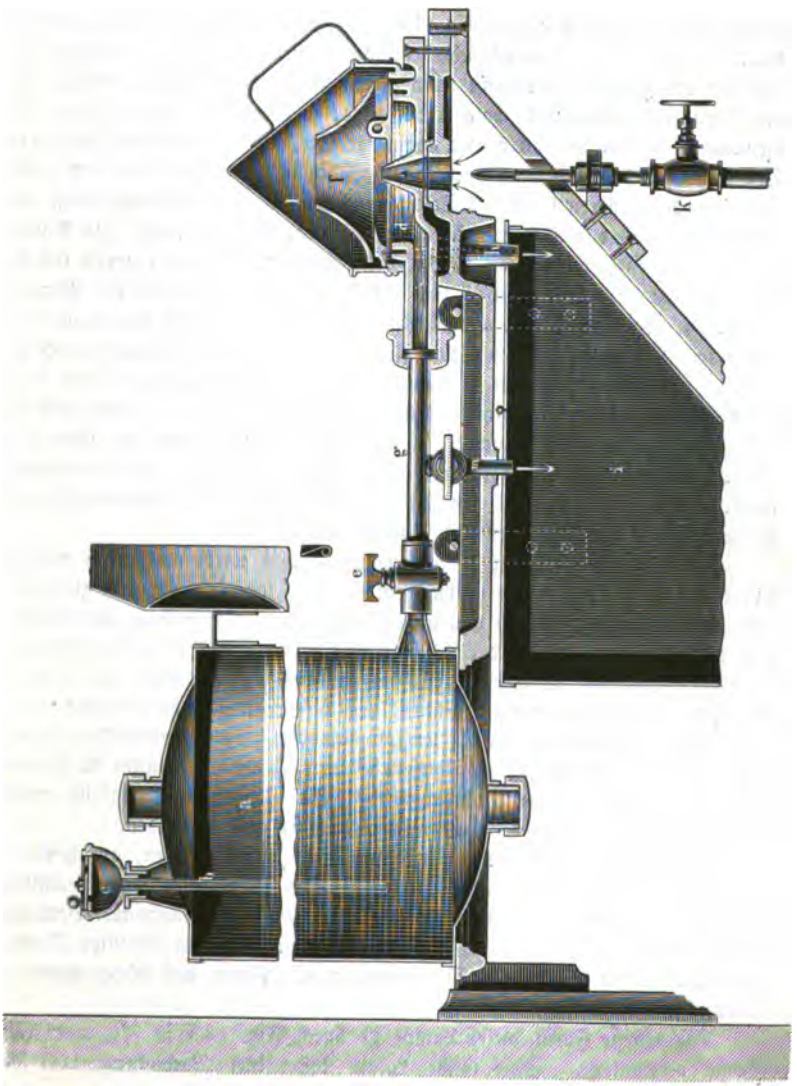


Fig. 141.

In dem mit Oel gefüllten Behälter *a* hängt das Luftzuführungsröhrchen *b*, welches am oberen Ende in einen Lufttrichter *c* mündet, der mit einem Schieber versehen ist, um den Zutritt der Luft zum Behälter *a* reguliren zu können. In Folge dessen muß das Oel aus dem Behälter *a* nach dem Mariotte'schen Principe ganz gleichmäßig ausfließen. Das Oel gelangt von *a* durch den Hahn *e* und das Rohr *g* zu dem Teller *d*, auf welchem es angezündet und dann mit dem Trichter *f* überdeckt wird. Der Teller muß vollständig horizontal montirt sein. Da das Oel nur schwer entzündlich ist, so übergießt man es mit ein wenig Petroleum. Hierauf läßt man nach und nach den durch den Dampftrockner *k* (Fig. 142) getrockneten Dampf ganz langsam durch die im Teller *d* angebrachte conische Oeffnung zutreten. Brennt das Oel auf der ganzen Tellerfläche dann gleichmäßig, was durch die Regulirung der Dampfzuströmung sehr bald erzielt wird, so bedarf die Lampe keiner Bedienung mehr. Fließt durch die unrichtige Stellung des Schiebers bei *c* dem Teller mehr Oel zu, als zum Verbrennen nöthig ist, so steigt das unverbrauchte Oel über den inneren Rand des Tellers und geht in die ringförmige Fuge, von wo aus es durch das Röhrchen *h* in den Sammelkasten *i* gelangt. Zu Anfang ist es sogar besser, wenn man absichtlich überfließen läßt; später, wenn sich das Oel erwärmt hat, läßt man so viel zufließen, daß das Innere des Benners voll bleibt. Soll die Lampe ausgelöscht werden, so wird der Hahn *e* geschlossen, damit kein Oel mehr auf den Teller fließen kann, dann der Dampf durch das Ventil *k* abgesperrt und die Flamme mit dem trichterförmigen Deckel *l* zugedeckt, unter welchem sie sofort erstickt. Das auf dem Teller *d* und im Rohre *g* zurückgebliebene unverbrauchte Oel wird dann durch Oeffnen des Hahnes *m* in den Sammelkasten *i* abgelassen. Der Hahn wird jetzt als Dreiweghahn construirt, so daß er das Oel dem Brenner zuführt und bei veränderter Stellung die Entleerung des Brenners und Zuflußrohres bewirkt.

Der unter dem Teller *d* eintretende Dampf wirkt mechanisch dadurch, daß er die zur Verbrennung nöthige Luft in die Flamme treibt und gleichzeitig auch das Ansaugen der Luft von außen her durch die Oeffnungen des Trichters *f* bewirkt. Chemisch wirkt der Wasserdampf insofern, daß er in der Hitze und in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen theilweise zersetzt wird, wodurch ein Gemisch von Gasen entsteht, welches beim Verbrennen außerordentlich intensives Licht erzeugt und keinen Kohlenstoff absondert. Von gewöhnlichen Lampen wird dies nicht erreicht, weil bei diesen bei hinreichender Luftzufuhr die Flamme wohl heißer, aber weniger leuchtend wird. Der Dampf muß möglichst trocken sein und für den Abfluß des condensirten Wassers gesorgt werden.

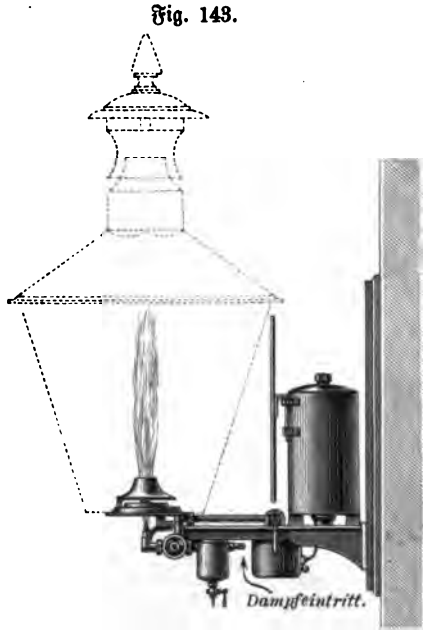
Das Theeröl brennt also hier ohne Docht und Cylinder, am besten in sehr großen Gaslaternen mit Reflector. Eine Lampe giebt eine Leuchtkraft von 20 Gasflammen oder 180 Normalkerzen, bei einem stündlichen Verbrauch von etwa 1000 g Theeröl. Der Oelbehälter enthält circa 30 Liter Theeröl, um selbst für die längsten Nächte auszureichen. Putzen und Reparaturen der Lampen sind unnöthig.

Die neueste Form dieser Lampe ist durch Fig. 143 in $^1/_{12}$ natürlicher Größe versinnlicht. Eine solche Lampe kostet incl. Verpackung 100 Mk.,

die Laterne mit Verglasung 80 Mk., das Theeröl incl. Faß 12 Mk. ab Mülheim a. Rh. Diese Beleuchtung ist also, wo die Fracht das Oel nicht zu sehr vertheuert, weit billiger als Gasbeleuchtung.

Ein anderer Apparat für denselben Zweck ist der von Lyle und Hannay in Glasgow unter dem Namen „Lucigen" patentirte, Fig. 144 (a. f. S.) Er enthält einen Oelbehälter mit eigenthümlichem Brenner an der Spitze eines Rohres *H*, welches beliebig lang gemacht werden kann. In diesen Behälter wird durch einen Kautschukschlauch (um das Lucigen transportabel zu machen) comprimirte Luft bei *A* eingeführt; *B* ist ein Wasserabsaugerohr, *C* ein Ausblasehahn. Hierdurch wird das Oel durch ein Steigrohr in die Höhe gepreßt, und indem die Luft gleichzeitig durch *D*, *O* und *E* entweicht, so entsteht mit dem aus dem Brenner *J* in die Verbrennungskammer *L* austretenden Oel ein Staubregen, den man anzündet. *M* ist ein Windschutzblech, *K* und *N* Regulirungsschrauben, *G* ein Sicherheitsventil. Die Luft wird mit etwa 1 Atm. Ueberdruck in den Accumulator gepreßt. Das Lucigen giebt ein Licht von ungefähr 2000 Kerzenstärken. Die Flamme ist groß und das Licht gut vertheilt, so daß die Augen dadurch nicht geblendet werden; dies soll ein großer Vorzug vor dem elektrischen Lichte sein, welches viel tiefere Schatten wirft. Das Lucigen soll weit billiger in den Anschaffungs- und Unterhaltungskosten sein, als das Gas- oder elektrische Licht. Es kann entweder durch comprimirte Luft oder Dampf mit äußerst wenig Kraftaufwand betrieben werden und bedarf keiner feinen Maschinerie. Das im Lucigen verwendete Oel ist gewöhnliches Kreosotöl, von dem stündlich etwa $4^1/_2$ Liter verbraucht werden. In Folge der Anwendung von Druck giebt das Lucigen beim Brennen ein ähnliches Geräusch, wie wenn Dampf abgeblasen wird. Dies würde natürlich in einem geschlossenen Gebäude sehr unangenehm sein, kommt aber im Freien kaum in Betracht. Rauch entsteht kaum, und kein unangenehmer Geruch. Das Lucigen brennt auch ebenso gut bei starkem Regen, braucht keine Laterne und hat keine Theile, die leicht zu beschädigen wären.

Fig. 143.

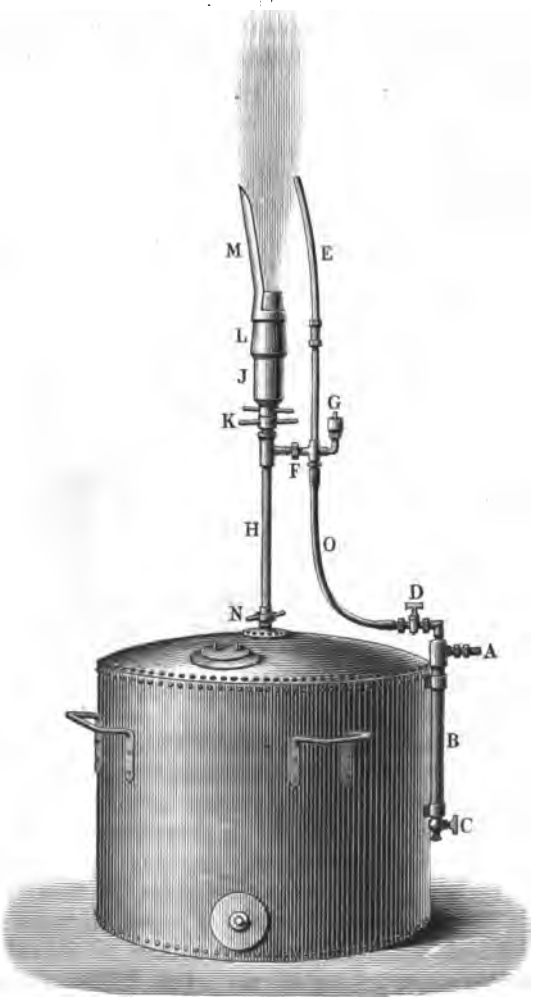


Dieser Apparat ist später von Grube[1]) wesentlich verbessert worden,

[1]) Glaser's Annalen 24, 196.

besonders was den Brenner anbelangt; seine Construction ist in Fig. 145 abgebildet. Diese „Oleo-Vapor-Lampe“ wird vermittelst der im Apparate befindlichen Pumpe *M* bis zu drei Viertel mit Theeröl gefüllt, wodurch die Luft über dem Oele selbstthätig comprimirt wird. Diese führt unter starkem Druck, welcher am Manometer zu beobachten ist, das Oel dem Brenner *R* zu, welcher dasselbe nach einmaliger Erwärmung selbstthätig erhitzt und verdampft. Hierzu sind nur acht bis zehn Minuten erforderlich, innerhalb welcher auf dem unter dem Brenner angebrachten Teller *C* am einfachsten etwas mit Oel getränkte Putzwolle verbrannt wird. Ist die Flamme einmal entzündet, so erfolgt fernerhin die Dampfbildung durch die Hitze der Flamme selbst; die Flamme brennt mit schönem, hellem, jedoch nicht so grellem Lichte, wie die Bogenlampe, dabei ohne jede Rauchentwickelung, wodurch eine Verrußung der Brenner fast ausgeschlossen ist. Sie consumirt pro Stunde sechs Liter Theeröl und ihre Bedienung ist außerordentlich einfach: einmal angezündet bedarf es nur alle zwei Stunden des Nachpumpens von Luft. Derartige Lampen werden in einer Lichtstärke von 1000 bis 5000 Kerzen angefertigt.

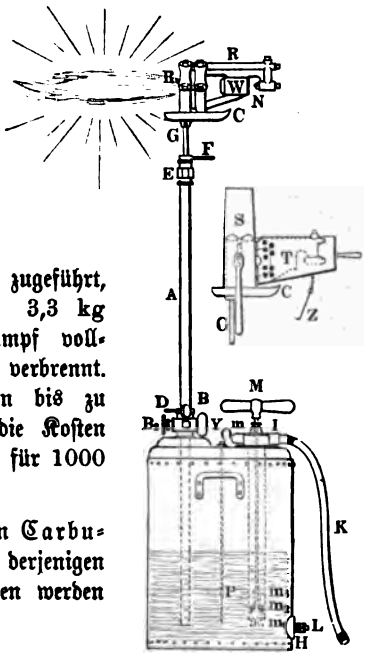
Fig. 144.



Ein ähnlicher Apparat zu diesem Zwecke ist unter dem Namen „Tragbares Sonnenlicht“ von Luther & Rose patentirt worden. Das Chemical Trade

Journal 1887, p. 202 berichtet über eine damit in Manchester angestellte, sehr gut ausgefallene Probe. Der Apparat besteht aus einem Stahlcylinder als Oelreservoir, welcher auf einen Druck von 9 kg pro Quadratcentimeter geprüft und mit Sicherheitsventil versehen ist; derselbe ist zur Verhütung der Condensation von einem gußeisernen Mantel umgeben. Vermittelst einer kleinen Koksfeuerung wird das Oel verdampft und durch ein Rohr von passender Länge in die Verbrennungskammer geleitet. Hier wird (ohne ein Gebläse und dergleichen) Luft in nöthiger Menge zugeführt, wobei der unter einem Druck von 3,3 kg pro Cubikcentimeter ausströmende Oeldampf vollständig und mit blendend weißem Lichte verbrennt. Die Patentträger fertigen solche Lampen bis zu 3000 Kerzenstärke an, und berechnen die Kosten davon auf etwa 1 d. (8 Pf.) pro Stunde für 1000 Kerzen (?).

Fig. 145.



Die Anwendung des Schweröles zum Carburiren von Leuchtgas wird später mit derjenigen von anderen Theerbestandtheilen besprochen werden (Cap. 11).

Kreosotöl als antiseptisches Mittel.

Das schwere Steinkohlentheeröl, Kreosotöl, enthält etwa 15 bis 20 Proc. Phenole, welche hauptsächlich aus Kresolen, wenig wirklichem Phenol und höheren Homologen bestehen. Es bildet deshalb schon in roher Form ein vorzügliches Desinfectionsmittel, das für die Zwecke der Großdesinfection thatsächlich auch in umfangreichster Weise angewendet wird. Für viele Zwecke stört jedoch sein unangenehmer Geruch, sowie die geringe Löslichkeit des Oeles in wässerigen Flüssigkeiten. Auch Dusart[1]) hat die hervorragenden, fäulnißwidrigen Eigenschaften des Kreosotöles, namentlich des zwischen 210 und 300° siedenden, von Naphtalin befreiten Antheiles constatiren können. Noch intensiver wäre natürlich die desinficirende Kraft des aus dem Schweröle, wenn auch in roher Form, abgeschiedenen Phenolgemisches. Allein diese Abscheidung kostet einen solchen Aufwand an Chemikalien und Arbeit, daß ein derartiges Desinfectionsmittel viel zu theuer würde. Unleugbar besitzen aber auch die die rohen Phenole begleitenden, neutralen, schweren Theeröle gewisse desinficirende Eigenschaften, so daß schon aus diesem Grunde eine Extraction der

[1]) Compt. rend. 79, 229.

ersteren wenig rationell wäre. Staveley hat zwar, wie wir später bei der Besprechung der Carbolsäure sehen werden, ein billiges Extractionsverfahren für Phenole beschrieben, immerhin aber bietet es größeren Vortheil, das Schweröl zur Application als Desinfectionsmittel in eine Form zu bringen, die wir im Nachstehenden beschreiben wollen.

Nach Engler und Dieckhoff[1]) sind schon seit dem Jahre 1874 Lösungen von Seifen in Theerölen oder von Theerölen in Seifen in den Handel gebracht worden. Diese Lösungen zeigen die Eigenthümlichkeit, daß sie entweder mit Wasser eine Emulsion bilden, welche also das Theeröl im Zustande feinster mechanischer Vertheilung hält, oder aber sich gänzlich darin lösen. Wer der Erfinder dieser Lösungen ist, scheint nicht mit Sicherheit festzustehen, doch ist zweifellos über die Präparate von J. Schenkel[2]) (Chemische Fabrik Eisenbüttel) zuerst (1884) in wissenschaftlichen Zeitschriften berichtet worden. Als dann im Jahre 1887 die Firma William Pearson u. Co. in Hamburg das „Creolin" Jeyes' mit einem ungeheuren Aufwand an Reclame auf den Markt brachte, fanden diese Präparate allgemeine Beachtung.

Das Creolin Pearson's ist zu wiederholten Malen von verschiedenen Forschern untersucht worden, aber erst Otto und Beckurts[3]) erkannten seine wahre Zusammensetzung als Theerölseifenlösung. Später hat auch Sprenger[4]) das Pearson'sche Product aufs Neue analysirt und ist wesentlich zu dem gleichen Resultate wie erstgenannte Forscher gekommen. Danach besteht das Creolin Pearson aus:

Bestandtheile	Otto u. Beckurts	Sprenger
Kohlenwasserstoffe	59,60 Proc.	44,94 Proc.
Phenole	10,40 „	12,67 „
Pyridinbasen	0,80 „	2,76 „
Abietinsäure (Harz) . . .	23,00 „	32,45 „
Wasser	3,40 „	5,34 „
Natron	2,80 „	1,45 „
Schwefel	—	0,25 „
Chlor	—	0,14 „

Nach Otto und Beckurts ist das Creolin weiter nichts als eine Mischung von höher siedenden Homologen der Carbolsäure und kleine Mengen Pyridinbasen enthaltenden Theerölen (also Kreosotöl) mit Natronharzseife und Wasser. Ueber die emulgirenden Eigenschaften der Harzseife hat uns aber H. Collier[5]) eine sehr interessante Arbeit geliefert, aus der hervorgeht, daß eine Seife, hergestellt durch zweistündiges Kochen von 112 g Colophonium mit 20 g kaustischer Soda und 580 g Wasser, die Eigenschaft besitzt, selbst Quecksilber beim Schütteln augenblicklich in den Zustand feinster Vertheilung zu versetzen und daß

[1]) Archiv d. Pharm. 1892, Heft 8. — [2]) Pharm. Centralh. 1884, S. 290. — [3]) Ibid. 1889, S. 227. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 183. — [5]) Pharm. Journ. and Transact. 1890, XX, p. 751; Chem.-Ztg. 1890, Rep. S. 116.

auch Oele und Flüssigkeiten wie Chloroform, Thymol, Camphorgeist, Kreosot ꝛc. durch Zusatz von geringen Mengen Harzseife schnell und vollkommen durch Wasser emulgirt werden.

Legen wir die so hergestellte Seife den obigen Analysen zu Grunde, so ergiebt sich aus der Untersuchung von Beckurts und Otto, daß 30 Thle. Harz nach Angabe von Collier zu verseifen sind und die Seife mit 70 Thln. Kreosotöl zu lösen ist; die Analyse von Sprenger erfordert die Verseifung von 40 Thln. Harz und Zusatz von 60 Thln. Kreosotöl. Daraus und aus früheren Analysen [1]) ergiebt sich, daß das Creolin in seiner Zusammensetzung zu verschiedenen Zeiten recht bedeutenden Schwankungen unterworfen gewesen ist. Emulgirende Wirkung auf schwere Steinkohlentheeröle soll auch der Zusatz von Gummilösungen, sowie gewisser Sulfosäuren schwerer Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer [2]) (Artmann's Creolin) ausüben.

Creolin, das auch unter dem Namen Kresolin, Desinfectol ꝛc. in den Handel kommt, bildet eine dunkelbraune, syrupöse Flüssigkeit von charakteristischem Kreosotgeruch und dem specif. Gew. 1,04 bis 1,08. Das Creolin ist in jedem Verhältnisse löslich in verdünntem Alkohol (1 : 7), Aether und Chloroform, theilweise auch in Petroleumäther, dagegen unlöslich in Holzgeist. Mit Wasser bildet es eine Emulsion, die besonders schön in die Erscheinung tritt, wenn man das Creolin tropfenweise in Wasser einträufeln läßt: es entstehen zuerst, von jedem Tropfen ausgehend, wolkenförmige Gebilde, die sich später zu einer milchweißen, gleichförmigen Flüssigkeit ausbilden. Diese Emulsion, deren größte Vollkommenheit bei $2^1/_2$ Proc. Creolin liegt, reagirt schwach alkalisch, fleckt nicht und soll auch in stärkerer Concentration (5 Proc.) ungiftig sein. Mit saurem oder alkalischem Wasser bildet das Creolin mehr bräunlich gefärbte Emulsionen, ebenso mit Glycerin. Die Anwendung des Creolins ist dieselbe wie die der Carbolsäure.

Vom Creolin unterscheidet sich das „Lysol" von Schülke und Mayr dadurch, daß es in Wasser gänzlich klar löslich ist. Schon früher hatte Schenkel unter dem Namen „Sapocarbol" ein Präparat von denselben Eigenschaften hergestellt. W. Dammann [3]) nahm später ein Patent auf ein Verfahren, um Theeröle vollständigin wässerige Lösung zu bringen; das Erzeugniß dieses Verfahrens ist das sogenannte Lysol. Nach der Patentschrift vermischt man die Theeröle, welche reich an Phenolen und Kresolen sind, mit einem Oele, z. B. Leinöl, oder einem Harze, z. B. Colophonium, und verseift darauf das Oel oder Harz in diesem Gemische durch Kalilauge unter Zusatz von Alkohol, indem man am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis das Gemisch vollkommen homogen erscheint. Man erhält auf diese Weise braune, ölige, klar durchscheinende dickliche Flüssigkeiten oder halbfeste Massen, welche sich in reinem Wasser sofort klar auflösen.

Nach Gerlach [4]) dienen zur Herstellung des Lysols die rohen Theeröle, welche bei einer Temperatur von 199 bis 201° übergehen, also die ersten

[1]) Köhler, Carbolsäure u. Carbolsäurepräparate, Berlin 1881, S. 135. — [2]) D. R.-P. Nr. 51515, 1889. — [3]) D. R.-P. Nr. 52129, 1889. — [4]) Chem.-Ztg. 1890, S. 1289.

Antheile des Kreosotöles. Diese Fraction besteht in der Hauptsache aus einem Gemische von Phenol mit Kresolen, so daß also verhältnißmäßig wenig neutrale Oele darin enthalten sind. Auf Antrag des Reichsgesundheitsamtes ist durch Entscheidung des Patentamtes vom 22. April 1896 [1]) das Dammann'sche Patent theilweise für nichtig erklärt worden. Die Nichtigkeitserklärung bezieht sich auf den wesentlichsten Theil des Patentes, so zwar, daß das Verfahren zur Lösung der Kresole in Seife frei gegeben ist und nur das Verfahren, die eigentlichen Theeröle durch Seife löslich zu machen, bestehen bleibt. Kresollösungen in Seife kann somit Jeder herstellen und nur der Name Lysol bleibt geschützt.

Nach W. Reuß [2]) zeigen die Lysole der Chemischen Fabrik Eisenbüttel (Schenkel) und von Schülke und Mayr (Dammann) folgende Zusammensetzung:

Bestandtheile		Eisenbüttel	Schülke u. Mayr
Reinkresole	Rohkresol	49,20 Proc.	44,58 Proc.
Kresolverunreinigung	Rohkresol	0,76 „	4,40 „
Linolsaures Kali	Wasserfreie Seife	19,80 „	27,83 „
Glycerin, natürlich	Wasserfreie Seife	2,13 „	3,48 „
„ künstlich	Wasserfreie Seife	—	4,12 „
Asche		6,51 „	7,17 „
Wasser		21,34 „	9,32 „
		99,74 Proc.	100,09 Proc.

Lysol dient zu den gleichen Zwecken wie Creolin und Carbolsäure. Ein Nachtheil, den beide Präparate am Operationstische aufweisen, ist der, daß beim Waschen der Hände und Instrumente diese und die Haut schlüpfrig werden. Diesen Nachtheil besitzt, wie wir später sehen werden, ein anderes, hierhergehöriges Präparat, das „Kresol Raschig", nicht.

Verwendung des Schweröles zum Imprägniren von Holz.

Die Conservirung des Holzes, insbesondere der Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Pfähle für Hafenbauten u. s. f. ist eine Industrie von großer Bedeutung, welche mit derjenigen der Theerdestillation in inniger Verbindung steht, insofern als der größte Theil der vom Theer abdestillirten Oele für diesen Zweck verwendet wird, und als wir die erste Entwickelung der Theerdestillation auf die Nachfrage nach solchen Oelen zurückführen können, welche durch die Einführung von Bethell's Verfahren entstand (1838).

Die Geschichte der Holzconservirung im Allgemeinen und diejenige des Kreosotirens im Besonderen ist in den verschiedenen Werken enthalten, welche

[1]) Chem. Ind. 1897, S. 8 u. 9. — [2]) Pharm. Ztg. 1894; Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 569.

auf diese Industrie näher eingehen, und auf welche wir in Bezug auf die technischen Einzelheiten verweisen müssen. Wir nennen hiervon: Ad. Mayer, Chemische Technologie des Holzes (Braunschweig 1872); Buresch, Der Schutz des Holzes (2. Aufl., Dresden 1880); Heinzerling, Die Conservirung des Holzes. Die folgenden Angaben sind großentheils einer in Deutschland wohl wenig gekannten Abhandlung von S. B. Boulton entnommen, welche viele eigene Studien und Erfahrungen enthält [1]).

Theer und Pech sind von den ältesten Zeiten an zum Anstreichen oder Beschmieren von Holz gebraucht worden; besondere Beispiele des Schutzes von Holz gegen Fäulniß werden erwähnt in Bezug auf die Bühne, auf welcher der Zeus der Phidias zu Olympia stand, und auf die hölzerne Bildsäule der Diana zu Ephesus (Boulton, S. 5). Die Conservirung der ägyptischen Mumien kann man großentheils in dieselbe Kategorie stellen. Aber man muß einen großen Schritt in der Geschichte thun, ehe man zu einer weit verbreiteten Anwendung von fäulnißwidrigen Mitteln für Holz kommt. Abgesehen von einigen vereinzelten Versuchen mit verschiedenen Mitteln, welche im 18. Jahrhundert angestellt wurden, finden wir thatsächlich nichts in dieser Richtung bis zum Anfange des 19. Jahrhunderts geschehend, obwohl die Urkunden des englischen Patentamtes schon von 1768 ab alle möglichen Antiseptica enthalten (Boulton, S. 8). Erst seit der Entstehung des Eisenbahnsystems hat die antiseptische Behandlung des Holzes sich ausgebreitet. Im Jahre 1838 lagen dem Publicum schon alle die vier Systeme der Holzconservirung vor, welche heute allein im Gebrauche sind, und warben um die Gunst der Ingenieure, nämlich: 1) Quecksilbersublimat, bekannt seit 1705, wiederum eingeführt von J. H. Kyan; 2) Kupfervitriol, bekannt seit 1767, besonders eingeführt von Boucherie; 3) Chlorzink, bekannt seit 1815, wiederum patentirt von Sir William Burnett, und schließlich 4) schweres Theeröl, später Kreosotöl, eingeführt von Bethell.

Hier werden wir uns natürlich nur mit dem letzterwähnten Mittel befassen, welches übrigens die drei anderen an Wichtigkeit weit übertrifft und sie in England ganz verdrängt hat. Pflanzentheere und Extracte davon wurden in England und Amerika schon 1756 gebraucht (Boulton, S. 10). Der erste, welcher die Producte der Destillation von Gastheer zur Imprägnirung von Holz anwendete, war der Deutsche Franz Moll (E. P. Nr. 6983, von 1836). Er schlug vor, im Anfang der Operation die Oele zu verwenden, welche leichter als Wasser sind und die er mit „Eupion" bezeichnete; später aber die schweren Oele, die er „Kreosot" nannte. Beide Namen sind aus Reichenbach's Untersuchung der aus Holztheer erhältlichen Producte entnommen, da man zu jener Zeit nicht den fundamentalen Unterschied in der Zusammensetzung von Holztheer und Steinkohlentheer kannte. Wirkliches Kreosot, wie das von Reichenbach so benannte Product, kommt im Steinkohlentheer nicht vor; aber das in letzterem enthaltene Phenol wurde lange Zeit

[1]) On the antiseptic treatment of timber, Proc. Inst. Civ. Eng. 1883—1884, vol. 78, p. 4.

mit Reichenbach's Kreosot verwechselt. Moll's Verfahren war augenscheinlich unpraktisch, so weit es die Anwendung von Leichtöl vorschrieb; aber es war nun der Anstoß zur Anwendung von Steinkohlentheerproducten in dieser Richtung gegeben, und schon 1838 folgte dessen praktische Einführung durch John Bethell. Die Worte „Kreosot" und „kreosotiren", welche jetzt so allgemein in dieser Verbindung angewendet werden, stammen von Franz Moll; sie kommen noch nicht in Bethell's Patent vor, welches nicht weniger als achtzehn verschiedene Mischungen und Lösungen, öliger, bituminöser Substanzen und von Metallsalzen, aufzählt. Unter diesen befindet sich eine Mischung von Steinkohlentheer mit einem Drittel bis der Hälfte seiner Menge von aus dem Theer destillirtem Schweröl, und noch 1849 erwähnen Bethell's Licenzverträge die Beimischung von Gastheer. Um diese Zeit weigerten sich die Inspectoren häufig, den Gebrauch von Schweröl zuzulassen, welches nicht mit Theer verdickt war (Boulton, S. 14), da man nicht wußte, daß das Pech in dem Processe nur hinderlich ist. Kurz nachher muß man dies erkannt haben; das Schweröl kam für sich in Gebrauch, und es schlich sich in die Ausschreibungsbedingungen der Widerspruch ein, daß das Holz nach Bethell's Patent imprägnirt werden solle, und daß das Kreosot von Steinkohlentheer frei sein müsse.

Der jetzt allgemein zur Imprägnirung von Holz, sowohl mit Kreosotöl als auch mit Chlorzink, angewendete Apparat wurde zuerst von Bréant, dem Director der Pariser Münze, 1831 vorgeschlagen und zur Injection von Leinöl und Harz gebraucht. Das Princip des Bréant'schen Verfahrens wurde von J. Bethell angenommen und von ihm und H. P. Burt sehr verbessert. Ihr vor mehr als 30 Jahren construirter Apparat ist allenthalben in seinen wesentlichen Zügen nachgeahmt worden, und ist in den oben erwähnten Büchern ausführlich beschrieben. Er besteht aus einem sehr starken horizontalen schmiedeeisernen Kessel von etwa 2 m Durchmesser, 10 bis 20 m Länge und von 10 mm Blechstärke. Das Holz wird auf niedrige Eisenwagen geschichtet, die man auf Schienen in den Cylinder hineinschiebt, dessen Vorderseite dann durch einen Deckel verschlossen wird. Jetzt wird die Luft ausgepumpt, bis das Manometer $^1/_6$ oder $^1/_8$ Atmosphärendruck anzeigt und der Kessel mit einem Behälter in Verbindung gesetzt, welcher auf 50° (bei welcher Temperatur es vollkommen flüssig sein sollte) erwärmtes Kreosotöl enthält. Das Oel stürzt sofort in das Vacuum hinein und dringt tief in die Poren des Holzes, während sonst die in diesen enthaltene Luft sich dem Eindringen des Oeles beharrlich widersetzen würde. Wenn kein Oel mehr aufgesaugt wird, wird eine Druckpumpe in Thätigkeit gesetzt, welche weitere Mengen von Oel in den Cylinder einpreßt, bis ein Druck von 8 bis 10 Atmosphären erreicht ist. Dieser wird mehrere Stunden aufrecht erhalten und das Holz absorbirt dabei durchschnittlich etwa 150 Liter pro Cubikmeter.

Das Verfahren, Kreosotöl oder ähnliche Körper im Dampfzustande in das Holz zu injiciren, welches man mehrfach versucht hat (Lukin 1812, F. Moll 1836, Bethell 1864 u. s. w.) konnte unmöglich zum Ziele führen.

Holz wird durch Erhitzen auf etwas über 120° schon geschwächt, und bei 150° ernstlich angegriffen, während der Siedepunkt der Kreosotöle von 200 bis 370° geht. Man könnte daher ihre Dämpfe nur unter solchen Temperatur- und Druckverhältnissen in das Holz injiciren, daß der Werth des letzteren vernichtet werden würde, und die Erfahrung hat dies bestätigt. Ebensowenig Erfolg hat die Anwendung eines Stromes von überhitztem Wasserdampf zur Verflüchtigung des Kreosotöles gehabt (Boulton, S. 30, 31 und weiter unten).

Eine Schwierigkeit in dem Kreosotirungsverfahren ist die Gegenwart von Feuchtigkeit in dem zu conservirenden Holze. Im frisch geschlagenen Zustande, oder so wie es aus den Holzteichen kommt, ist es nicht geeiguet zum Kreosotiren und muß erst vier bis sechs Monate an der Luft getrocknet werden. Man hat vieles versucht, um das Holz künstlich zu trocknen und damit die Nothwendigkeit des langen Aufbewahrens an der Luft zu umgehen, welches sehr umständlich und manchmal unmöglich ist, wenn man Pfähle u. dgl. aus großen Balken zum sofortigen Gebrauche bei Hafenarbeiten u. dgl. heraussägen muß; aber alle diese Versuche sind aufgegeben worden, da, wenn die Hitze wirklich hinreicht, um das Wasser auszutreiben, die Holzfaser jedesmal auch schon angegriffen wird.

Bohl [1]) machte einen Vorschlag, der, wenn er sich bewährte, diese Schwierigkeit umgehen würde, indem das Kreosot aus einer öligen in eine wässerige Flüssigkeit verwandelt würde, nämlich Zusatz von genügend Aetznatron zum Kreosot, um es mischbar mit Wasser zu machen, Imprägnirung des Holzes mit dieser Flüssigkeit und schließlich „Fixirung" des Kreosots mit verdünnter Eisenvitriollösung. Aber da dieses Verfahren augenscheinlich nie im Großen ausgeführt wurde, so brauchen wir nichts weiter darüber zu sagen.

Ein anderer Ausweg ist der, das Kreosotöl in so heißem Zustande anzuwenden, daß das im Holze enthaltene Wasser während der Operation verdampft. Ein auf dieses Princip gegründetes, aber gewiß in anderen Beziehungen unvollkommenes Verfahren ist von Pelton erfunden worden und scheint nach einem Berichte von Ott [2]) im Jahre 1874 in Amerika viel ausgeübt worden zu sein. Es bestand darin, das Holz im frisch gefällten Zustande in eiserne Cylinder zu bringen, es mit Kreosotöl zu bedecken und dieses einige Zeit auf 100 oder 110° zu erhitzen, bis das Wasser verdampft war, worauf frisches kaltes Oel hineingelassen wurde. Dieses zwingt das schon im Cylinder enthaltene heiße Oel, in die Poren des Holzes einzudringen, indem durch die Abkühlung eine Luftverdünnung entsteht. Der dazu dienende Apparat wird von Ott abgebildet und beschrieben. Es ist sehr zweifelhaft, ob man auf diesem Wege eine gründliche Imprägnirung erreicht; die sehr unvollkommene Luftverdünnung und die Abwesenheit von Druck am Schlusse machen dies unwahrscheinlich. Pelton's Verfahren scheint doch nicht sehr viel Erfolg gehabt zu haben, denn in einem Berichte eines Ausschusses der Gesellschaft amerikanischer Ingenieure an die Jahresversammlung vom 25. Juni 1885 [3]) wird

[1]) Dingl. Journ. 117, 448. — [2]) Wagner's Jahresb. 1874, S. 959. — [3]) Privatmittheilung von Herrn S. B. Boulton.

dasselbe gar nicht erwähnt, obwohl viele andere Verfahren dort beschrieben werden.

Der beregte Zweck wird jedoch vollkommen erreicht durch das von Boulton patentirte Verfahren (E. P. Nr. 1854, von 1879). Das Holz wird in den gewöhnlichen Hochdruckapparat *A* (Fig. 146) eingebracht, welcher mit einem etwas hohen Dom *a* versehen ist. Nachdem die Luft wie gewöhnlich ausgepumpt worden ist, wird das Kreosot durch das Rohr *b* mit einer Temperatur von etwas über 100° eingeführt, aber man läßt es nicht bis ganz oben hin steigen, so daß der Dom *a* immer leer bleibt und das Kreosot nicht in das Abzugsrohr übergesaugt wird. Der Kessel *B* dient zur Erhitzung des Kreosots. Das Auspumpen der Luft wird mittelst der Pumpen *C* fortgesetzt, bis alle Feuchtigkeit, die in den Poren des Holzes enthalten war, durch die Hitze des Kreosotöles verdampft und im Zustande von Dampf durch die Luftpumpe abgesaugt worden ist. Da die Temperatur weit unter dem Siedepunkte des Kreosots liegt, so wird dieses nicht verdampft. Der Wasserdampf geht durch den Dom *a* fort, condensirt sich beim Durchgange durch das Schlangenrohr *D* und das Wasser sammelt sich in den Vorlagen *EF*, wo man die übergegangene Menge messen kann. Man kann das Holz ganz naß einführen; das Wasser wird dann durch Kreosot ersetzt, wovon bis 225 Liter pro Ladung (circa 1500 kg) aufgenommen werden, ohne daß das Holz je einer trockenen Hitze ausgesetzt wäre. Der Imprägnirungsproceß kann dann mittelst der Pumpen *G* in gewöhnlicher Weise zu Ende geführt werden.

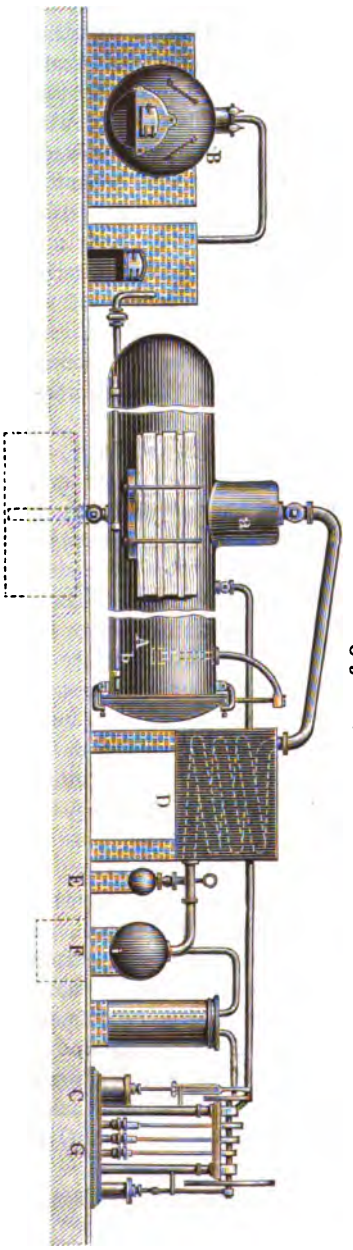


Fig. 146.

Boulton's Verfahren verursacht nach seiner Angabe geringe Mehrkosten und einige Stunden mehr Zeit zur Behandlung sehr nassen Holzes, aber lange nicht so viel Zeit und Kosten als die

künstliche Trocknung des Holzes durch Wärme, abgesehen von der Gefahr der Verschlechterung im letzteren Falle; beim Vergleiche mit der Trocknung in der Luft durch sechsmonatliche Aufbewahrung muß man die Zinsen und den Werth des Raumes gegenüber den Kosten des neuen Verfahrens in Rechnung ziehen.

Ein von Blythe in Bordeaux patentirtes Verfahren (D. R.-P. Nr. 10423) besteht im Wesentlichen darin, überhitzten Dampf in Kreosotöl einzuleiten und die Mischung von Wasser- und Kreosotdampf auf das in einem geschlossenen Kessel enthaltene Holz wirken zu lassen. Dieses Verfahren ist in Frankreich vielfach ausgeführt worden, aber mit sehr schlechtem Erfolge [1]). Eine Schwelle, welche nach dem gewöhnlich in Deutschland ausgeübten Verfahren 18 kg Kreosotöl aufnehmen würde, nimmt bei Blythe's Verfahren nur 11 kg auf.

Der in den verschiedenen großen Fabriken der Firma Julius Rütgers ausgeübte Proceß ist folgender. Die Schwellen werden in Trockenöfen einer allmälig auf 130° steigenden Temperatur ausgesetzt und werden hierbei etwa vier Stunden erhalten, bis kein weiterer Wasserdampf abgegeben wird und die Schwellen gleichförmig erhitzt sind. Sie werden dann noch heiß auf demselben Wagen in den Kreosotircylinder eingeführt, der dann luftdicht verschlossen wird. Nun wird innerhalb 30 Minuten eine Luftleere bis auf wenigstens 55 mm Quecksilberdruck hervorgebracht, und diese noch 30 Minuten anhalten gelassen. Hierauf setzt man den Cylinder mit dem Behälter in Verbindung, in dem sich das erwärmte Kreosotöl befindet, und nachdem dieses eingetreten ist, bringt man es unter einen Druck von wenigstens $6^3/_4$ Atmosphären, den man mindestens eine Stunde anhalten läßt. Buchene Schwellen muß man entweder im Trockenofen trocknen oder dämpfen, wenn sie noch ganz grün sind, ehe der Saft angefangen hat zu gähren. Das Trocknen im Ofen ist schwierig, weil das Buchenholz Neigung zum Reißen hat; es ist daher vorzuziehen, das Holz zu dämpfen, bis die Temperatur selbst im Inneren über 100° ist und so den Saft zugleich durch Auslaugen zu entfernen. Wenn die Imprägnirung durch wässerige Lösungen erfolgen soll, so setzt man die gedämpften Schwellen sofort diesem Processe aus; aber bei Theerölen muß man das Holz zuerst lufttrocken werden lassen, was im Frühjahr oder Sommer zwei oder drei Monate in Anspruch nimmt. Gut vorbereitete und richtig imprägnirte Buchenschwellen leiden nicht mehr als die von irgend welcher anderen Holzart. Das Holz wird durch und durch imprägnirt; es bleibt hart und zähe, und die Schienennägel halten ganz fest darin, wie es oft bei lange in Gebrauch gewesenen Schienen nachgewiesen worden ist. Zuweilen wendet man dort auch eine Mischung von Kreosotöl und Chlorzink an.

Chaligny und Guyot-Sionnest haben einen auf Eisenbahnwagen montirten fahrbaren Holzimprägnirungsapparat construirt, welcher es gestattet, diese Operation an jeder Eisenbahnstation auszuführen [2]). Aehnliche

[1]) Vergl. Claus, in Wagner-Fischer's Jahresb. 1883, S. 1202, wo viele interessante Einzelheiten über die Ergebnisse verschiedener Methoden der Holzconservirung angeführt sind. — [2]) Armengaud's Publication industrielle 1884/85, 30, 295; Dingl. Journ. 260, 75.

Apparate werden von der Firma Burt, Boulton und Haywood in ihrem französischen Geschäfte vielfach angewendet.

Ein Apparat, bei welchem gleichzeitig die Luft aus den Stämmen gesogen und Imprägnirflüssigkeit eingepreßt wird, ist Drittler[1]) patentirt worden.

R. Schulz[2]) will das Imprägniren der Eisenbahnschwellen in besonderen Anstalten gänzlich umgehen. Er schraubt in der Mitte der Schwellen eine gußeiserne Büchse mit hohler Schraube ein, durch welche ein Docht geht, und füllt die Büchse mit Theeröl. Durch die Wirkung des Dochtes wird das Imprägnirungsmittel allmälig dem Holze mitgetheilt. Einen ähnlichen Vorschlag macht Liebau[3]).

Das Kreosotiren wird auch auf Segel, Schiffstaue, Fischernetze u. dergl. ausgedehnt und schützt diese weit besser als das gewöhnliche Theeren. Man versieht die Gegenstände erst mit einer Art Gerbung, indem man sie mit verdünnter Leimlösung und dann mit einem Lohebade behandelt. Hierbei schlägt sich Leimsubstanz in der Pflanzenfaser nieder, welche dadurch befähigt wird, bei der jetzt folgenden Behandlung mit Kreosotöl dasselbe zu fixiren und auch dem Seewasser gegenüber festzuhalten.

Die Vortheile des „Kreosotirens" von Hölzern, wie man diese Operation oft nennt, sind mehrfacher Art, chemisch und mechanisch. In chemischer Beziehung schrieb man früher gewöhnlich die Hauptwirkung des Steinkohlenkreosots den „Säuren" desselben, d. h. den Phenolen, zu, welche allerdings das Eiweiß sofort coaguliren und mithin organisches Leben unmöglich machen. Dies, in Verbindung mit der jetzt ganz allgemeinen Annahme, daß Fäulniß- und Verwesungserscheinungen nur in Gegenwart von mikroskopischen Organismen (Vibrionen, Bacterien) auftreten, und deren Lebensproceß zur nothwendigen Bedingung haben, würde es allerdings schon an sich erklären, warum ein mit Phenolen getränktes Holz nicht verwesen kann, gesetzt, daß diese Phenole nicht wieder ausgewaschen werden. Hiernach müßte also der Werth des Imprägnirungsöles mit dessen Gehalt an Phenolen gleichbedeutend sein. Dieser Ansicht wird jetzt meist widersprochen und angenommen, daß die sogenannten „indifferenten Oele" einen hervorragenden Antheil an der conservirenden Kraft des Steinkohlentheerkreosots haben. Jedenfalls spielen die letzteren Oele eine Hauptrolle bei den physikalischen Wirkungen des Kreosots, welche allerdings eine sehr große Bedeutung beanspruchen. Das Oel verstopft nämlich durch die Art und Weise, wie es erst durch ein Vacuum, dann durch Hochdruck, in das Holz hineingepreßt worden ist, dessen Poren, und leimt gewissermaßen alle Theile desselben zusammen, so daß kein Wasser eindringen kann, welches ja eine unerläßliche Bedingung zur Entwickelung jener Organismen und zur Zerstörung des Holzes durch Fäulniß oder Vermoderung ist. Auch größere Insecten und anderes Ungeziefer werden durch den Geruch des kreosotirten Holzes abgeschreckt. Es giebt viele unbezweifelte Fälle, wonach kreosotirtes Holz selbst den Angriffen des gefürchteten Bohrwurms, Teredo navalis, viele

---

[1]) D. R.-P. Nr. 75805. — [2]) D. R.-P. Nr. 53854; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 745. — [3]) D. R.-P. Nr. 50295 und 52893.

Jahre widerstanden hat; aber es kommen auch Fälle des Mißlingens vor, und zwar in demselben Wasser, wo sich die gut erhaltenen Pfähle befinden. Der Mißerfolg kommt entweder davon, daß der äußere, gut kreosotirte Theil des Holzes von den Zimmerleuten abgebrochen oder abgeschnitten worden ist, so daß der Wurm in das Innere des Holzes hineingelangen konnte, oder dadurch, daß das Holz im feuchten Zustande oder unvollkommen kreosotirt wurde; oder durch Anwendung von zu dünnem, leichtem und flüchtigem Kreosot. Das für Verwendung im Seewasser bestimmte Holz sollte eine stärkere Kreosotirung erhalten, und besser in runden, als im viereckigen Zustande verwendet werden, weil das Kreosot leichter vom Splintholze als vom Kernholze absorbirt wird, und das erstere mithin einen schützenden Ring gegen das Insect bildet (Privatmittheilung von S. B. Boulton).

Kreosotirte Rebpfähle sollen die Phylloxera fernhalten (Polyt. Notizblatt 1886, S. 304); doch bedarf dies noch sehr der Bestätigung. Dafür spricht allerdings, daß in Rheinhessen, wo fast sämmtliche Rebpfähle kreosotirt werden, der gefährliche Parasit noch nicht aufgetreten ist, obgleich in der Nachbarschaft schon bedeutende Herde entdeckt worden sind. Es ist auch behauptet worden, daß derartige Rebpfähle dem Weine einen carbolsauren Geschmack ertheilen; diese Behauptung ist einfach absurd, wie die Erfahrungen in Rheinhessen unwiderleglich beweisen.

Eine intensivere Wirkung des Kreosotirens will die Actiengesellschaft der vereinigten Arad-Csanader Eisenbahnen[1]) dadurch erzielen, daß sie zum Imprägniren der Schwellen neben den schon gebräuchlichen Salzen von Eisen, Zink, Kupfer u. dergl. eine Harzkreosotseife (Creolin) verwendet. Nach der Einwirkung der Metallsalze tränkt man damit die Schwellen, und fällt auf diese Weise innerhalb der Faser des Holzes unlösliche, harzsaure Metallsalze. Aehnliche Vorschläge sind schon von M. Kretzschmar[2]) und C. Wolniewicz[3]) gemacht worden. Auch der von Bohl (S. 493) gemachte Vorschlag gehört hierher.

Ueber die in Amerika gemachten Erfahrungen in der Conservirung des Holzes mit Steinkohlentheer-Schweröl (dead oil) und Holztheerkreosot berichtet ausführlich Clark[4]). Er kommt zu dem Schlusse, daß ersteres weniger Wasser und mehr erstarrende Bestandtheile enthält und sich leichter im Kreosotcylinder behandeln läßt. Das Holztheerkreosot ist dagegen frei von dem hier schädlichen Ammoniak und auch an der Luft weniger flüchtig und in Wasser weniger löslich. Somit gleichen sich die Vor- und Nachtheile der beiden Conservirungsmittel gegenseitig aus.

Längere Zeit ist es streitig gewesen, welche Rolle das Naphtalin im Kreosotöle spielt. Wir wissen, daß dasselbe in großer Menge im Schweröle vorkommt und beim Erkalten der ersten Portion desselben reichlich auskrystallisirt. Seine Menge wird noch dadurch vermehrt, daß auch die des Benzols und seiner

[1]) D. R.-P. Nr. 53691; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 745. — [2]) Chem.-Ztg. 1889, S. 31. — [3]) Ibid. 1889, S. 1089. — [4]) Journ. Chem. Soc. Ind. 1890, p. 1005.

Specifisches Gewicht	Absatz in der Kälte (Naphtalin)	Gehalt an Theersäuren (Phenolen)	Verhalten beim Destilliren	Flüssigkeit in der Wärme	Sonstige Erfordernisse	Specification von
1,044 bis 1,055 bei 15,5°, aber möglichst nahe an 1,050	Soll bei 4,5° kein Naphtalin absetzen	5 Proc. rohe Carbolsäure und andere Theersäuren	Soll bei 600° F. (= 315° C.) nicht unter 90 Proc. abgeben	—	—	Letheby (früher in England viel angenommen)
1,045 bis 1,055 bei 15,5°	Soll bei 4,5° höchstens 30 Proc. Absatz geben	10 Proc. Säuren, davon 5 Proc. rohe Carbolsäure	Wie oben [1])	—	—	Great Western Railway Company
1,030 bei 35° C.	—	8 Proc. d'acide phénique	—	Soll bei 35° C. vollständig flüssig sein	—	Chemin de fer de l'Est (Frankreich)
—	—	5 Proc. d'acide phénique	—	—	Soll von „erster Qualität" sein	Chemin de fer de l'Ouest (Frankreich)
—	Nicht über 30 Proc. Absatz; Temperatur nicht angegeben	—	Ein Drittel soll bei 200 bis 250°, zwei Drittel über 250° destilliren	—	—	Chemin de fer de l'Etat Belges

Nicht unter 1,020 und nicht über 1,055 bei + 15° C.	Muß bei + 15° vollständig flüssig und möglichst frei von Naphtalin sein	20 bis 25 Proc. Theersäure in Natronlauge von 1,15 specif. Gew. löslich	Muß zwischen 150 und 400° C. sieden; unter 235° dürfen nicht mehr als 25 Proc. übergehen, unter 125° C. höchstens 1 Proc. Die Producte der fractionirten Destillation in Gruppen von je 50° abgenommen, dürfen höchstens 5 Proc. Naphtalin ausscheiden	—	—	Deutsche Imprägnirungsanstalt „O“
1,055 bis 1,100 bei + 15° C.	Muß bei 15° C. frei von ungelöstem Naphtalin und Bodensatz sein	Muß mindestens 10 Volumprocent Carbolsäure enthalten, die durch Ausschütteln der bis 400° C. siedenden Oele mit Natronlauge von 1,15 specif. Gew. bestimmt wird	Unter 150° C. darf nichts übergehen, bis 235° höchstens 25 Vol.-Proc., muß zwischen 150 bis 400° sieden	—	Muß durch Destillation von Steinkohlentheer gewonnen sein und eine grünlich-schwarze Farbe besitzen	Deutsche Imprägnirungsanstalt „M“

[1]) Ist 1882 fallen gelassen worden.

Homologen, sowie des Phenols beraubten Leichtöle, welche ungemein reich an Naphtalin sind, im Laufe der Fabrikation zu dem Schweröle mit zugesetzt werden. Wie die Imprägnirungsanstalt das Kreosot empfängt, ist es häufig ganz breiig von auskrystallisirtem Naphtalin. Bei dem Processe der Imprägnation wird das Oel auf 50° erwärmt, wobei sich das Naphtalin wieder auflöst und erst nach dem Erkalten des imprägnirten Holzes wieder in dessen Innerem, mitten unter den übrigen Bestandtheilen des Oeles, dem coagulirten Eiweiß ꝛc., auskrystallisirt. Man hat nun früher geglaubt, dies thue der Conservirung des Holzes Schaden, etwa dadurch, daß das Naphtalin, welches ja schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampft, wie es sein intensiver Geruch bezeugt, sich aus dem Holze verflüchtige und in demselben Poren zurücklasse, welche sich mit Feuchtigkeit vollsaugen und Brutstätten mikroskopischer Fäulnißorganismen werden können. Daher haben verschiedene Imprägnirungsanstalten den Naphtalingehalt des Kreosotöles auf ein Minimum beschränkt, was dem Theerdestillateur große Unbequemlichkeit verursachte, namentlich früher, wo man so gut wie gar keinen anderen Abzug für das Naphtalin hatte. Selbst jetzt wird von diesem Körper noch immer weit mehr (im rohen Zustande) producirt als consumirt.

Es scheint aber, als ob jene Furcht der Imprägnirungsanstalten vor dem Naphtalin ganz unbegründet sei. Erstens ist das Naphtalin an sich unzweifelhaft ebenfalls ein Desinfectionsmittel, und wirkt hinderlich auf die Entwickelung niederer Organismen ein. Zweitens, wie aus einer Untersuchung von C. Meymott Tidy[1]) hervorgeht, welche speciell für diesen Zweck angestellt wurde, ist der Verlust durch Verdampfung des Naphtalins nicht nur ein sehr geringer, sondern findet auch fast ausschließlich in den ersten Tagen nach der Herausnahme des Holzes aus den Imprägnirungsapparaten statt. In den ersten ein bis zwei Tagen verdampft allerdings etwas Naphtalin von der äußersten Oberfläche des Holzes, dann aber zeigt sich gar kein Gewichtsverlust mehr und das Innere bleibt ganz unverändert. Nach Tidy nützt das Naphtalin sowohl in chemischer als physikalischer Beziehung, thut keinesfalls irgend welchen Schaden und die Stipulation, daß das Kreosotiröl davon befreit sein solle, scheint eine ganz unnöthige.

Wie abweichend die Anforderungen verschiedener Imprägnirungsanstalten in Beziehung auf die Eigenschaften des Kreosotöles sind, geht am besten aus der Zusammenstellung auf S. 498 und 499 hervor.

Folgende Tabelle[2]) zeigt den allgemeinen Charakter der wichtigsten englischen Kreosotsorten. Die Proben A. bestanden aus dem ungetrennten Oele, während bei den Proben B. (aus der Fabrik in Beckton) ein Theil des Grünöles und Naphtalins weggenommen war, weshalb sie etwas flüchtiger und reicher an Phenolen sind; diese schmolzen zwischen 33 und $36^1/_2$°, und trübten sich beim Abkühlen zwischen 31 und 28°. Die Muster C. waren „Provinzialöle“,

---

[1]) Enthalten in einem speciellen Gutachten, das von Tidy selbst Lunge handschriftlich zur Disposition gestellt worden und auch im Folgenden wesentlich benutzt worden ist; man vergleiche auch seinen späteren Bericht von 1883. — [2]) Aus Allen's Commercial Organic analysis, 2. Aufl., II, S. 555.

	Specif. Gew. bei 32°	Destillat bis 315° Proc.	Theersäuren Proc. des Destillates
A. Schwere Londoner Oele: Maximum. .	1,075	79	8,0
Minimum. .	1,048	60	3,0
Durchschnitt von 20 Proben. .	1,0588	71,5	5,6
B. Oele von Beckton: Maximum. .	—	91	10,2
Minimum. .	—	78	8,2
Durchschnitt von 20 Proben. .	—	82,8	9,15
C. Englische Provinzöle: Maximum. .	1,056	90	24,0
Minimum. .	1,024	72	13,5
Durchschnitt von 18 Proben. .	1,0335	81,8	18,6

alle bei 32° ganz flüssig, manche schon bei $15^1/_2$°. Das Muster mit 72 Proc. Destillat und 13,5 Theersäuren stammte von einer speciellen Behandlung. Die hier analysirten Provinzialöle waren übrigens entschieden reicher an Theersäuren, als es der Durchschnitt ist.

Die Londoner und überhaupt die aus Theer von Newcastler Kohle gewonnenen Schweröle sind meist am reichsten an Naphtalin und hoch siedenden Substanzen und ärmer an Theersäuren. Die „Provinzöle" aus Mittelengland sind leichter, dünner, flüchtiger, ärmer an Naphtalin und reicher an Theersäuren. Die schottischen, großentheils von Cannelkohle stammenden Oele sind noch dünner und flüchtiger, und zuweilen leichter als Wasser.

Der gegenwärtige Stand der wichtigen Frage, welches die beste Beschaffenheit von Steinkohlentheeröl zu Kreosotirungszwecken ist, wird sehr klar durch die nun folgenden Auseinandersetzungen beleuchtet, welche wir Herrn Boulton (Mitbesitzer der größten Imprägnirungsanstalt der Welt) verdanken.

„So lange die Ansicht der Wissenschaft über die Ursache der Fäulniß nicht festgestellt war, mußte die Auswahl der zu ihrer künstlichen Verhütung dienenden Stoffe nothwendiger Weise mehr oder minder durch Tasten geschehen. Liebig's Theorie der Eremacausis war wissenschaftlicher als viele der früheren Versuche, die Aufgabe zu lösen, aber sie widersprach der Ansicht, daß Gährung und Fäulniß oder Verwesung thierischer und pflanzlicher Materie durch lebende Wesen verursacht würden. Er glaubte, daß die Zersetzungsvorgänge durch die Anwendung verschiedener Stoffe verhütet werden könnten. Aber seine Theorie giebt keine Erklärung der Wirkungsart jener Gegenmittel und mithin keinen sicheren Führer für ihre Auswahl."

„Zu Liebig's Theorie gesellte sich auf diesem oder jenem Wege der herrschende Glaube, daß die Fäulniß thierischer oder pflanzlicher Gewebe durch die Coagulirung des in ihnen enthaltenen Eiweißes anhaltend verhindert werden könnte."

„Aber die Frage wurde in ein ganz anderes Licht durch das Aufkommen

der neuen Fermenttheorie gerückt. Nach dieser, wie sie durch Pasteur klar hingestellt worden ist, treten die Erscheinungen des organischen Zerfalles nicht auf ohne die Gegenwart lebender (mikroskopischer) Keime, und sind diese Lebewesen die wirklichen Träger der Zersetzungsprocesse. Außerdem sind die verschiedenen Arten der Gährung, die wir kennen, mit Bestimmtheit auf die Wirkung bestimmter Lebewesen zurückgeführt worden, von denen jedes erkannt, fortgepflanzt und zur Hervorbringung seiner speciellen Art von Gährung benutzt werden kann, also für Essig, Bier, Wein u. s. f. Andere Lebewesen, welche bei lebenden Thieren Krankheitserscheinungen hervorrufen, sind entdeckt worden und ihre Fortpflanzungs- und Angriffsmethoden sind der Gegenstand von überaus interessanten Nachforschungen geworden."

„Endlich haben wir also jetzt bestimmte und zuverlässige Kennzeichen für das Wesen der Substanzen, welche zur Verzögerung oder Aufhebung organischen Zerfalles angewendet werden sollten. Diese Gegenmittel müssen fäulnißwidrig (antiseptisch) sein, d. h. sie müssen entweder die feindlichen Lebewesen tödten können oder aber die zu schützenden Körper mit einer solchen Hülle umgeben, daß die Entwickelung jener Zerstörungsträger verhütet wird. Man kann sie nach diesen beiden Eigenschaften als „keimtödtende" und „keimausschließende" benennen."

„Was ist inzwischen aus der Eiweiß-Coagulirungstheorie geworden? In Wirklichkeit verhindert die vollkommenste Gerinnung durch Hitze nicht die Zersetzung des Eiweißes. Ein hartgesottenes Ei wird, wenn es dem Wetter ausgesetzt ist, in kurzer Zeit eine faulende Masse sein. Die Versuche von Boillat in Nencki's Laboratorium in Bern zeigen, daß auch dann, wenn Eiweiß durch die kräftigsten Antiseptica coagulirt worden ist, der Schutz gegen Fäulniß nicht bleibend ist. Albuminate, die mit Lösungen von Chlorzink, Kupfervitriol, Sublimat und Carbolsäure gebildet worden waren, wurden darauf mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt. Alle Albuminate entwickelten dabei Mikroorganismen in Zeiträumen, welche von 2 bis 45 Tagen schwankten und alle faulten in 6 bis 60 Tagen, was zeigt, daß an sich in Wasser lösliche oder an der Luft flüchtige Antiseptica durch die Wirkung des Wassers oder der Luft aus ihren Albuminaten entfernt werden. Am längsten hielt die Wirkung vor bei Sublimat, am kürzesten bei Carbolsäure, welche aus ihrem Albuminate durch Wasser vollkommen ausgewaschen wurde; das damit behandelte Eiweiß begann nach 48 Stunden sich zu zersetzen."

„Diese Resultate, welche in vollkommener Uebereinstimmung mit einer Masse von durch vieljährige praktische Erfahrung angehäuften Thatsachen stehen, werfen weiteres Licht auf die Wahl von fäulnißverhindernden Mitteln. Wo man sofortige und nicht permanente Wirkungen für Wundbehandlung, für die Desinfection von Krankenzimmern und für hygienische Zwecke im Allgemeinen braucht, ist die Löslichkeit und die Flüchtigkeit der fäulnißwidrigen Mittel oft eher ein Vortheil. Aber für das der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzte Holz muß man augenscheinlich kein Vertrauen auf die Coagulationstheorie setzen."

„Aus diesem Grunde sind verschiedene Holzconservirungsverfahren, welche auf der Anwendung von Metallsalzen beruhen und Dank ihrem Erfolge nach

kurzer Probezeit bedeutende Beliebtheit erlangt hatten, nach längerer Erfahrung in den Hintergrund getreten. Aus demselben Grunde sind ölige und bituminöse Antiseptica bei der Verwendung für Holz anhaltender erfolgreich befunden worden, da sie der Feuchtigkeit widerstehen und die Poren des Holzes mit solchen Substanzen ausfüllen, welche der Entwickelung zerstörender Organismen feindlich sind."

„Hierbei wiederum haben verschiedene Oele, wie Petroleum u. a., keinen Erfolg gehabt, in Folge ihrer Flüchtigkeit. Mit Bezug auf die Kreosotöle, welche von allen für die Conservirung von Holz angewendeten Mitteln den größten Erfolg aufzuweisen haben, werden wir finden, daß die in den obigen Bemerkungen zusammengefaßten Erfahrungen besonders auf die verschiedenen Körper anwendbar sind, welche in den Steinkohlentheerdestillaten vorkommen, und Schlüsse auf ihren relativen Werth zu ziehen gestatten."

„Vom Jahre 1838 bis 1860 hatten die Kreosotöle großen praktischen Erfolg, ohne daß man irgend erhebliche chemische Untersuchungen mit ihnen angestellt hätte, und bis 1865 war es nicht üblich, irgend welche Form der Analyse bei Kreosotausschreibungen vorzuschreiben. Aber als der Werth der Carbolsäure erkannt zu werden anfing, war es kein Wunder, daß sie eine Zeit lang als der wichtigste Factor für den Erfolg der Kreosotöle betrachtet wurde, um so mehr, als die schwereren Theile dieser Oele nur wenig studirt worden waren und für die Holzconservirung als „unthätig" (inert) gehalten wurden. Aber spätere und gründlichere Untersuchungen einer großen Anzahl von Chemikern ersten Ranges haben diese Ansichten geändert. Man weiß, daß Carbolsäure an der Luft sich schnell verflüchtigt und in Wasser löslich ist. Ihre antiseptische Wirkung ist schnell, aber ihre Verbindungen mit pflanzlicher und thierischer Materie sind nicht beständig, so daß beim Aussetzen an die Luft ihr schützender Einfluß bald aufhört. Man hat gefunden (s. o.), daß sie durch Wasser aus dem durch sie coagulirten Eiweiß ausgezogen wird, worauf das Eiweiß in Fäulniß übergeht. Koch hat gefunden, daß ihre Auflösung in Oelen gar keine antiseptische Wirkung zeigt."

„Carbolsäure ist in den leichteren und flüchtigeren Theilen des Kreosotöles enthalten, also in den früheren Destillaten aus den Theerblasen. Andererseits hat man nun den Werth der schwereren, später kommenden Destillate erkannt. Diese sind natürlich schwerer flüchtig; sie sind der Wirkung des Wassers unzugänglich und enthalten eine Zahl von werthvollen fäulnißwidrigen Stoffen, wie Acridin, Cryptidin ꝛc. Sie enthalten auch Theersäuren oder Homologe derselben, welche weniger flüchtig und weniger wasserlöslich als Carbolsäure und Kresylsäure sind."

„Was das Naphtalin betrifft, das in vielen Arten von Kreosotöl in großer Menge vorkommt, so weiß man jetzt, daß es ein äußerst werthvolles Antisepticum ist, zwar im ersten Augenblicke weniger energisch als Carbolsäure, aber viel weniger flüchtig. Da es bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, so hat man zuweilen geglaubt, daß es dem Eindringen des Oeles in das Holz hinderlich sei. Aber da jetzt alle richtig geleiteten Imprägnirungen mit Kreosot bei mindestens 50° stattfinden, so wird das Naphtalin hierbei vollkommen verflüssigt und kann

aufs Leichteste vollständig injicirt werden. Die nachträgliche Erstarrung in den Poren des Holzes wirkt dahin, das Ausschwitzen der flüssigen Theile des Oeles und das Eindringen von Wasser und Mikroorganismen zu verhindern."

„Praktische Versuche mit Werkholz und eine langjährige Erfahrung bestätigen die eben erwähnten Ergebnisse chemischer Untersuchungen vollkommen. Einige der wichtigsten Antiseptica haben sich nicht als die dauerhaftesten Holzconservirungsmittel erwiesen. Sublimat z. B. giebt lange nicht so bleibende Resultate als die schweren Theeröle, und nützt durchaus nichts bei der Anwendung von Holz unter Wasser. Mit Bezug auf die Kreosotöle selbst hat die Erfahrung Folgendes ergeben:

1) Carbolsäure wird aus den Kreosotölen durch öfteres Waschen mit Wasser entfernt.

2) Wenn Holz mit Kreosotölen, die Carbolsäure enthalten, imprägnirt wird, so verschwindet die letztere stets, gewöhnlich innerhalb eines Jahres.

3) Zahlreiche Proben von Kreosotöl wurden der leichteren Theile, welche alle Carbolsäure enthalten, beraubt und die carbolsäurefreien schweren Oele zurückgelassen. Hobelspäne wurden mit beiden Arten von Oel getrennt imprägnirt und während mehrerer Jahre fäulnißbefördernden Einflüssen ausgesetzt. Die mit den schwersten Oelen behandelten Späne wurden stets vollkommen gesund befunden, während die mit den leichtesten, also carbolsäurereichsten, Oelen behandelten faulten.

4) Zahlreiche Proben von kreosotirtem Holze, welche vollkommen gesund befunden worden waren, nachdem sie 16 bis 32 Jahre lang als Bahnschwellen, Zaunpfähle u. dgl. Dienst geleistet hatten, wurden zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Chemikern sorgfältig analysirt. In allen Fällen wurde keine Carbolsäure, oder doch nur unendlich kleine, praktisch unbedeutende Spuren davon gefunden. Aber in dem gesund gebliebenen Holze findet man stets die schwereren und weniger flüchtigen Theile des Oeles, wovon das meiste nicht unter 300° destillirt. In vielen Proben fand sich Acridin und Cryptidin vor, und in den meisten Naphtalin; zuweilen in bedeutender Menge."

„Fast alles, was soeben von Carbolsäure ausgesagt worden ist, findet auch auf Kresylsäure Anwendung, ausgenommen, daß letztere etwas weniger flüchtig als erstere ist."

„Mithin deuten die chemische Untersuchung und die praktische Erfahrung in gleicher Weise darauf hin, daß man Antiseptica je nach den besonderen Umständen, unter denen sie angewendet werden sollen, auswählen solle. Man imprägnirt Werkholz, damit dieses, wenn es der Luft und dem Wasser ausgesetzt ist, sich viele Jahre conserviren soll. Folglich dürfen augenscheinlich die für diesen Specialzweck gewählten Antiseptica weder bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig, noch in Wasser löslich sein."

Boulton's Ansichten stimmen im Wesentlichen überein mit denen, welche in dem folgenden (ausführlich wiedergegebenen) Berichte von Dr. C. M. Tidy über die beste für Kreosotirung geeignete Art von Kreosotöl (an die Direction der Gas Light & Coke Company, August 1883) enthalten sind.

Die Vortheile des Kreosotirungsprocesses sind, nach ihrer Wichtigkeit geordnet, die drei folgenden:

1) Physikalische Wirkung. Die Ausfüllung der Poren bewirkt eine sehr vermehrte Festigkeit, indem die ganze Masse des Holzes in einen mehr oder minder massiven Block verwandelt wird. Außerdem ist diese physikalische Wirkung dadurch von Wichtigkeit, daß die Feuchtigkeit später abgehalten wird.

2) Physiologische Wirkung. Der Geruch des Kreosots verhindert, daß mikroskopische (thierische) Organismen, welche auf das Holz zerstörend einwirken, sich darin entwickeln. Diese toxische Wirkung muß eine analoge sein, wie die der sonst zur Conservirung von Holz angewendeten Metallsalze; das Kreosotöl ist diesen aber dadurch überlegen, daß es einen starken Geruch besitzt, welcher den meisten niederen Thieren widerwärtig ist. Es ist übrigens zu bedenken, daß alle Bestandtheile des Steinkohlentheers, nicht nur die Phenole, diesen theerigen Geruch besitzen.

3) Chemische Wirkung. Die Theersäuren (Phenole) sind nicht nur Antiseptica, sondern besitzen auch das Vermögen, Eiweiß zu coaguliren. Diese Wirkung spielt nach Tidy eine wichtige Rolle in der Conservirung des Holzes.

Es kommt nun darauf an, 1) auf welchen Bestandtheilen der Werth des Kreosotöles hauptsächlich beruht; 2) ob im Kreosotöle Stoffe vorkommen, die nicht nur unnütz sind, sondern auch die Wirkung der nützlichen Bestandtheile verringern. Die erste Frage ist speciell wichtig in England, wo man zwei Classen von Kreosot unterscheidet: Londoner Kreosot, zu dem auch das übrige in Südengland gewonnene, aus Newcastler Kohle erzeugte Kreosot gehört; dasselbe enthält viel Naphtalin und weniger als 10 Proc. Phenole, außerdem sehr viel von den schwereren, bei 300° C. noch nicht siedenden Oelen; und das Provinz-Kreosot, von geringerem specifischen Gewichte, flüssiger, mit weniger Naphtalin und weniger hochsiedenden Oelen, aber mit mehr Theersäuren (Phenolen) als das Londoner. Da es nun eine wichtige Frage ist, welches von diesen beiden Kreosoten sich besser zum Imprägniren eignet, so war der relative Werth der hochsiedenden Oele, des Naphtalins und der Theersäuren für diesen Zweck zu untersuchen. Die Theersäuren coaguliren zunächst das Eiweiß des Zellsaftes, welches sich mit dem Naphtalin mischt und mit diesem und den Schwerölen zusammen in den Poren des Holzes einen festen Brei bildet, wie es auch die mikroskopische Untersuchung zeigt. Der Erfolg des Processes wird hierdurch jedenfalls gefördert; aber schon 2 bis 3 Proc. Theersäuren im Kreosotöle würden zur Coagulirung des Eiweißes mehr als genügen. Was darüber hinausgeht, ist vielleicht nicht unnütz, aber es ist eine bemerkenswerthe, von Tidy immer und immer wieder constatirte Thatsache, daß in seit längerer Zeit, z. B. einem Jahre, kreosotirtem Holze wenig oder keine Theersäuren nachzuweisen sind, was mit den Untersuchungen von Greville Williams übereinstimmt. Tidy, welcher früher den Hauptwerth auf die Theersäuren legte, hat sich daher zu der Ansicht bekehrt, daß ihr Werth weit überschätzt worden ist, und daß nicht mehr Carbolsäure im Kreosot vorhanden zu sein braucht, als zur Coagulirung des Eiweißes hinreicht. Dagegen hält Tidy die Rolle des

Naphtalins für eine höchst wichtige, weil es, obwohl als Antisepticum den Theersäuren nachstehend, die Poren des Holzes ausfüllen hilft. Man hat zwar eingeworfen, daß das Naphtalin sich in der Tropenhitze Indiens verflüchtigen müsse. Aber directe Versuche zeigten, daß der Gewichtsverlust bei einer Temperatur von 65,5° nur in den ersten 24 Stunden ziemlich erheblich, am zweiten Tage gering und von da ab fast Null war. Beim wiederholten Abhobeln der äußeren Schichten wiederholten sich diese Vorgänge stets in derselben Weise, was beweist, daß die Verflüchtigung des Naphtalins nur ganz an der Oberfläche vor sich geht, während in den tieferen Schichten das Naphtalin durch die innige Vermischung mit dem coagulirten Albumin fixirt bleibt. Für die Annahme, daß das Naphtalin eine gute Wirkung ausübt, spricht auch der Umstand, daß in den ersten 12 Jahren der Einführung des Kreosotirens in Indien nur das Londoner schwere Kreosot gebraucht wurde, und daß die damals imprägnirten Schwellen sich sehr gut gehalten haben, während über die später mit dünnerem Provinz-Kreosot behandelten Schwellen Klagen eingelaufen sind. Ganz besonderen Werth aber glaubt Tidy auf die schwersten im Kreosot vorhandenen, d. h. die über 300° destillirenden Oele legen zu müssen, welche antiseptische Wirkung haben und sich sehr schwer verflüchtigen. Auf Obiges hat er eine Vorschrift für die Beschaffenheit von Kreosot gegründet, welche er im Jahre 1885 noch weiter verbessert hat und die wir nun mittheilen, als maßgebend für die Londoner Fabriken.

Tidy's Vorschriften für Kreosot (1885).

1) Das Kreosot soll bei einer Temperatur von 38° vollkommen flüssig sein und beim Abkühlen kein Absatz entstehen, ehe das Thermometer 35° anzeigt.

2) Es soll mindestens 25 Proc. Bestandtheile enthalten, welche bei 316° nicht überdestilliren.

3) Nach dem unten zu beschreibenden Analysirverfahren soll es insgesammt 8 Proc. Theersäuren enthalten.

4) Es soll keine Beimischung von Knochenöl, Schieferöl oder anderen nicht aus Steinkohlentheer stammenden Stoffen enthalten, und die ersten 25 Proc., welche bei der Destillation übergehen, sollen ein größeres specifisches Gewicht als das Wasser haben.

Tidy's Verfahren zur Bestimmung der Theersäuren.

100 ccm des gut gemischten Kreosots werden bei 316° destillirt, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat wird in einer Flasche mit gutem Glasstopfen gut aufgeschüttelt mit 30 ccm Natronlauge von 1,2 specif. Gew., die Mischung erwärmt, der Stopfen wieder aufgesetzt und wieder eine Minute lang gut geschüttelt. Dann gießt man die Mischung in einen Scheidetrichter (Fig. 147) und zieht die Natronlauge ab. Das Kreosot wird in derselben Weise ein zweites und drittes Mal mit Natronlauge erwärmt, doch werden hierfür nur je 20 ccm Natronlauge verwendet. Die drei Lösungen werden

nun vermischt und nach dem Abkühlen beigemischte Oeltröpfchen durch einen Scheidetrichter entfernt. Hierauf wird die Lösung gründlich gekocht, um die letzten Spuren von aufgelöstem Kreosot zu entfernen. Dann läßt man abkühlen und setzt verdünnte Schwefelsäure (1 Säure auf 3 Wasser) zu, wovon etwa 35 ccm genügen werden, bis Lackmus eben geröthet wird. Hierauf gießt man alles auf einen Scheidetrichter, läßt es bis zur völligen Abkühlung stehen, und trennt die Theersäuren von der wässerigen Lösung. Nun löst man die Theersäuren in 20 ccm der Natronlauge von 1,2 und 10 ccm Wasser, kocht und filtrirt durch Asbest. Der Asbestpfropfen wird mit nicht über 5 ccm siedendem Wasser nachgewaschen, und die Lösung in einem graduirten 100 ccm-Cylinder völlig abkühlen gelassen. Sie wird dann mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eben angesäuert, wozu 10 ccm genügen werden. Nun läßt man wieder zwei Stunden zur völligen Abkühlung stehen und liest die Procente von Theersäuren ab.

Fig. 147.

Verfahren zur Bestimmung der Menge des Destillates.

Man operirt in einer Retorte mit eingesetztem Thermometer und mit directer Erhitzung durch einen Bunsen-Brenner. Die Hitze wird allmälig auf 316° gesteigert und bei dieser Temperatur erhalten, bis nichts mehr übergeht. Die Destillation der 100 ccm sollte nicht über eine halbe Stunde dauern.

Obiges hat Tidy auch gegenüber den Ausstellungen Voelcker's in allen Stücken aufrecht erhalten, und giebt im Folgenden noch Gründe für einige Einzelheiten in obigen Vorschriften. Er hat eine Vorschrift über das specifische Gewicht des Kreosots ausgelassen, weil man dieses bei einer solchen Substanz bei normaler Temperatur weder mit dem Pyknometer noch mit dem Aräometer bestimmen kann (siehe jedoch unten Abel's Vorschrift). Die Klausel 2) hat er eingeführt, weil er gerade die hochsiedenden Oele für sehr wichtig hält. Für die Bestimmung der Theersäuren müsse man ganz ins Einzelne gehende Vorschriften geben, weil schon kleine Unterschiede in der Stärke der Lösungen und der Manipulation bedeutenden Einfluß auf das Ergebniß haben. Eine Trennung der Carbolsäure von den anderen Theersäuren hat er aufgegeben, weil er nach vielfachen Versuchen kein brauchbares Verfahren hierfür finden konnte, und im Uebrigen glaubt, daß alle Theersäuren gleiche desinficirende Kraft besitzen.

Zum Schluß wollen wir auch noch die von einer anderen englischen Autorität, Sir F. Abel, am 2. Januar 1884 aufgestellten und zum Theil in Geltung stehenden Vorschriften über Kreosotöl anführen:

„Die Kreosotirflüssigkeit soll aus dem schweren, bei der Destillation von Steinkohlentheer erhaltenen Oele bestehen, und zwar aus dem Theile des Destil-

lates, welcher zwischen 176 und 405° C. übergeht. Sie soll keine Beimischung von anderweitigen Oelen oder anderen Substanzen enthalten; ebenso nicht unter 20 und nicht über 30 Proc. Bestandtheile, welche bei einer Temperatur von 316° noch nicht übergehen. Sie darf bei der unten zu beschreibenden Probe nicht unter 9 Vol.-Proc. Theersäuren ergeben. Sie muß bei einer Temperatur von 38° vollkommen flüssig sein und darf bei der Abkühlung kein Zeichen von irgend welchem Absatz bis zu 32½° geben. Ihr specifisches Gewicht bei einer Temperatur von 32½° soll nicht unter 1,035 und nicht über 1,065 sein, verglichen mit Wasser von 15,5°. — Folgendes ist Abel's Vorschrift zur analytischen Untersuchung: Das Oel wird nöthigenfalls so weit erwärmt, bis es vollständig flüssig ist. Man entnimmt dann 100 ccm und destillirt es in einer Glasretorte, bis die Temperatur von 360° erreicht ist. Das Thermometer muß in der Retorte so angebracht sein, daß zu Anfang sein Gefäß völlig in dem Oele eingetaucht ist, aber den Boden der Retorte nicht berührt. Das Destillat wird in einer 200 ccm-Flasche mit Glasstopfen aufgefangen. Man mischt es mit 20 ccm Natronlauge von 1,21 specif. Gew. und schüttelt es von Zeit zu Zeit, mindestens drei Stunden lang. Hierauf gießt man die Mischung in eine Glashahnbürette, in welche man vorher einige Tropfen Natronlauge gegossen hatte, um die Verengerung über dem Hahn anzufüllen. Die Bürette läßt man nun 12 Stunden an einem hinlänglich warmen Orte stehen, um ihren Inhalt ganz flüssig zu erhalten. Man wird dann finden, daß die Lauge mit den Theersäuren sich von den anderen Theilen des Kreosotöles abgeschieden hat, und zwar im unteren Theile der Bürette; sie wird jetzt in einen 100 ccm fassenden Glaskolben abgelassen, welcher einen langen, in Cubikcentimeter eingetheilten Hals besitzt, der die später abgeschiedenen Theersäuren fassen kann. Die nicht von der Natronlauge angegriffene Flüssigkeit wird aus der Bürette in die erste Flasche zurückgeschüttet, 10 ccm frische Natronlauge zugesetzt und die Mischung wiederum wie vorher behandelt. Die Lauge von dieser zweiten Behandlung wird zu der ersten, in dem langhalsigen Kolben enthaltenen gesetzt. Nun fügt man allmälig verdünnte Schwefelsäure (1 Säure + 3 Wasser) zu, bis eine ganz schwach saure Reaction eintritt, wobei der Kolben kühl gehalten wird. Dann gießt man so viel Quecksilber in den Kolben, daß alle abgeschiedenen Theersäuren in seinen eingetheilten Hals hinaufgetrieben werden, und liest dort ihr Volumen ab. — Wenn das Kreosotöl ungewöhnlich dickflüssig ist, so wird man es vielleicht einer vorläufigen Destillation unterwerfen müssen, die man wie oben beschrieben ausführt, aber ohne Thermometer, indem man fortfährt zu destilliren, bis nichts mehr übergeht.

Wie man sieht, stimmen Abel's Vorschriften mit denen von Tidy im Wesentlichen überein. Wir halten die letzteren für besser, weil sie das Wegkochen der stets vorhandenen Kohlenwasserstoffe aus der alkalischen Lösung der Phenole in sich begreifen. Praktisch wird kein großer Unterschied sein, weil Tidy nur 8 Proc., Abel aber 9 Proc. „Theersäuren" verlangt, in welchen letzteren dann eben jene Verunreinigung noch enthalten ist. Die frühere Forderung Abel's, eine Trennung der Carbolsäure von der Kresylsäure durch fractionirte Destillation vorzunehmen, welches Verfahren Lunge in seinem Werke von 1882

(S. 195) als „völlig unzuverlässig“ bezeichnet und daher fortzulassen empfohlen hatte, ist in seiner neueren Vorschrift fortgefallen.

In den Fabriken begnügt man sich meist mit einfacheren Proben. Das specifische Gewicht wird bei 32° mit dem Aräometer, oder auch bei 15° mit dem Pyknometer bestimmt, indem man letzteres mit dem erwärmten Oele füllt und nach der Abkühlung auf 15° den Stopfen fest eindrückt.

Den Verflüssigungs- und Erstarrungspunkt bestimmt man im Probirröhrchen mit eingesenktem Thermometer, am besten im Wasserbade. Das Destillat bis 315° bestimmt man in kleinen Retorten mit nackter Gasflamme, wobei das Thermometer fast auf den Boden reicht, und die Destillation etwa $^1/_2$ Stunde dauert. Die Theersäuren bestimmt man im Destillate durch zweimalige Behandlung mit Natronlauge von 1,21 in der Wärme, sonst wie oben.

Wollte man die basischen Bestandtheile bestimmen, so müßte man nach S. 228 bezw. der im folgenden Capitel beschriebenen Methode verfahren.

Verwendung des Kreosotöles zum Blaudämpfen der Dachziegel.

Einen nicht unbeträchtlichen Absatz findet das Kreosotöl auch an Ziegelwerke, welche dasselbe unter dem Namen „Blaudämpföl“ zu jenem eigenthümlichen Proceß verwenden, dem manche Ziegelarten die schöne schiefergraue, graphitartige Farbe verdanken. Schon die alten Römer kannten den Proceß des „Blaudämpfens“ ihrer Thonwaaren, wovon die da und dort aus der Erde gegrabenen Aschenurnen und Thongefäße ein beredtes Zeugniß ablegen. Sie führten das Dämpfen durch Einführung grünen Holzes in die gar gebrannten Oefen bei dichtem Verschluß derselben aus, und diese Methode hat sich bis in die neueste Zeit in Holland erhalten, wo man sich mit bestem Erfolge des grünen Erlenholzes bedient. Von Holland aus kamen auch die blaugedämpften Ziegel, namentlich wegen ihrer angenehmen Färbung und ihrer Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluß der Atmosphärilien, in großen Ruf. Heute bedient man sich wohl allgemein zu diesem Zwecke nur mehr des sogen. „Blaudämpföles“, d. i. überwintertes Kreosotöl, welches auch in der Kälte keine Ausscheidung von Naphtalin mehr zeigt.

Der Proceß des Blaudämpfens ist sehr einfacher Natur. Sobald der richtige Garbrand des Ofeninhaltes erreicht ist, werden alle Oeffnungen am Ofen sorgfältig durch Dichten mit Lehm und Sand verschlossen, Feuerthüren und Aschenfälle mit Sand verschüttet und der Rauchschieber geschlossen. Ist der Ofen auf diese Weise luftdicht abgedichtet, so wird das Oel durch eingemauerte eiserne Röhren eingeführt, nicht auf einmal, sondern in Pausen, wie es am besten die Erfahrung ergiebt. Bei dem vollständigen Abschlusse der Luft und dem weißglühenden Zustande der Beschickung des Ofens kommt das Oel sofort zur Vergasung und Zersetzung unter Abscheidung von Kohlenstoff in graphitartigem Zustande. Dieser Kohlenstoff dringt tief in die Poren der Ziegel ein und lagert sich auch auf der ganzen Oberfläche derselben ab, diese grau färbend mit metallischem Glanze bei auffallendem Lichte. Sobald erfahrungs-

gemäß der Dämpfproceß vorüber ist, wird durch dieselben Röhren Wasser in den Ofen eingeführt und dies mehrfach wiederholt. Der entstehende Dampf kühlt das Brenngut so weit ab, daß der ausgeschiedene, graphitartige Kohlenstoff beim Zusammentreffen mit Luft nicht mehr verbrennt. Je rascher die Kühlung erfolgt, desto schöner wird die Farbe der Ziegel. Das Dämpfen kann natürlich nur in periodisch betriebenen Oefen erfolgen, welche besonders stark gebaut sein müssen, damit sie unter dem entstehenden Drucke nicht leiden, aus einander getrieben werden oder Sprünge bekommen. Einen Blaudämpfofen haben sich Ch. und J. Lengsholz[1]) patentiren lassen.

Nach Ludowici[2]) eignet sich poröses Ziegelmaterial besser zum Dämpfen als dichtes, was leicht begreiflich ist, da in diesem Falle der Kohlenwasserstoffdampf tief in die Poren des Materiales eindringen, und das im Thon vorhandene Eisenoxyd zu Oxydul reduciren kann, denn dieser Reaction ist zweifellos ein bedeutender Einfluß auf die Färbung der Ziegel zuzuschreiben. Mit dem mehr oder weniger großen Eisengehalte hängt auch thatsächlich der Verbrauch an Blaudämpföl zusammen, der für 1000 Stück Falzziegel durchschnittlich 20 kg beträgt. Hoffmann[3]) hält es für möglich, daß beim Proceß des Blaudämpfens aus dem Steinkohlentheeröl asphaltartige Producte gebildet werden, welche sich auf dem Ziegel niederschlagen; dieser Ansicht wird man aber angesichts der dabei herrschenden hohen Temperatur kaum beipflichten können.

Blaugedämpfte Ziegel besitzen nicht allein eine schöne schiefergraue Farbe mit Silberglanz, sondern sie sollen auch den Witterungseinflüssen gegenüber widerstandsfähiger sein, da die Poren in Folge der Graphitabscheidung auf der Oberfläche vollkommen geschlossen sind, wodurch ein Eindringen von Feuchtigkeit ins Innere und ein Zerfrieren in kalter Jahreszeit verhütet wird.

Versendung des Schweröles.

Hierzu verwendet man in kleinem Maßstabe hölzerne Fässer, welche freilich dem Lecken sehr unterworfen sind, wenn sie nicht mit Leimlösung ausgeschwenkt waren. In größerem Maßstabe dienen dazu genau dieselben Einrichtungen, wie für den Theer selbst, nämlich für den Eisenbahnverkehr Plateauwagen mit cylinderförmigen oder rechteckigen, aus Kesselblech genieteten Behältern, welche etwa 10 bis 15 Tonnen fassen, für den Fluß- und Canalbetrieb Boote, deren größter Theil zu einem Reservoir hergerichtet ist.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 95882. — [2]) Thonindustrie-Ztg. 1898, S. 38. — [3]) Ibid. S. 38.

Neuntes Capitel.

Das Carbolöl (Mittelöl).

(Carbolsäure und Naphtalin.)

Redestillation des Carbolöles.

Schon in Lunge's „Destillation des Steinkohlentheers“ von 1867 (S. 72) ist es bemerkt, daß man zweckmäßig nicht das ganze Leichtöl auf Carbolsäure behandle, sondern nur die letzte Portion desselben, etwa vom specif. Gew. 0,980 oder 0,990 bis 1,000. Seitdem ist nicht nur die Nachfrage nach Carbolsäure immer mehr gestiegen, sondern es ist auch eine solche nach Naphtalin in erheblicherem Maße entstanden. Es richten daher wohl alle besseren Fabriken ihre Destillation so ein, daß sie eine Fraction bekommen, welche zwischen den hauptsächlich auf leichte Kohlenwasserstoffe zu verwerthenden und den Schwerölen in der Mitte steht und besonders reich an Phenolen und Naphtalin ist. Diese Fraction ist das sogenannte Carbolöl (auch Mittelöl genannt), dessen Abnahme bei der ersten Destillation des Theers, wie wir bereits im fünften Capitel kennen gelernt haben, beim specifischen Gewichte des Destillates von 1,00 erfolgt. Seine Menge beträgt etwa 7 bis 8 Proc. der gesammten Destillate.

Dieses Oel wird, gleichwie das Kreosotöl, direct aus der Destillation zunächst in mit abnehmbarem Deckel versehene Reservoirs geschafft, worin es erkaltet und etwa 25 bis 30 Proc. Naphtalin ausscheidet. Von diesem wird es auf bekannte Weise getrennt und unterliegt nunmehr einer Redestillation in der Leichtölblase. Die Eigenschaften des rohen Carbolöles nach Entfernung des Naphtalins sind folgende: Es zeigt ein specifisches Gewicht von etwa 1,0025 und enthält ungefähr 25 bis 30 Proc. Phenole. Es ist sehr dünnflüssig und zeigt charakteristischen Carbolsäuregeruch.

Kleinere Theerdestillationen, welche sich mit der Herstellung von Carbolsäure nicht befassen, verkaufen dieses Oel meistens in rohem Zustande als 25- bis 30procentige Carbolsäure; ein Theil desselben wird auch wohl direct zur Fabrikation eines billigen Eisenlacks, wozu es sich vorzüglich eignet, verwendet. Größere Theerdestillationen verarbeiten das gesammte Carbolöl auf

Carbolsäure, die sie, falls die eigene Production eine Reindarstellung des Phenols als nicht rentabel erscheinen läßt, wenigstens als Halbfabrikat in den Handel bringen.

Die erste Verarbeitung des Carbolöles besteht, wie erwähnt, in einer Redestillation in der Leichtölblase. Diese Blase, welche wir nicht erst zu beschreiben brauchen, da sie genau so construirt und eingerichtet ist, wie die stehenden Theerblasen, nimmt etwa 5000 kg Carbolöl auf. Zweckmäßig, jedoch nicht unbedingt erforderlich, ist die Anbringung einer kleinen Colonne (von 1 bis 2 m Höhe) auf derselben, welche die spätere Arbeit wesentlich vereinfacht. Die Arbeit in der Leichtölblase gestaltet sich ähnlich wie die erste Destillation des Theers, ist jedoch viel einfacher und gefahrloser, da ein Uebersteigen bei nur einigermaßen vernünftiger Feuerung vollkommen ausgeschlossen ist. Der Abtrieb von etwa 5000 kg Carbolöl beansprucht ungefähr 20 bis 24 Stunden. Zuerst kommt noch etwas Rohbenzol, dessen Gesammtmenge etwa 300 bis 350 kg betragen mag. Gleichzeitig entweicht auch das Hydratwasser der Carbolsäure (s. später) und sobald dieses übergegangen ist, schaltet man vermittelst des Dreiweghahnes an der Birne vor dem Kühler in den zweiten Recipienten um. Die Dauer dieser Periode, bei welcher das Destillat aus dem Kühler höchstens in Bleistiftstärke rinnen darf, beträgt ungefähr sechs bis acht Stunden, wobei etwa 170 bis 175 kg Wasser mit übergehen. Es ist unbedingt erforderlich, in dieser Periode vorsichtig zu destilliren; heizt man zu stark, so erfolgt eine plötzliche und stürmische Abgabe des Hydratwassers und die Blase steigt sicher über. Ist das letzte Wasser im Destillate verschwunden, so ist jede Gefahr vorüber und man kann kräftig heizen, daß das Destillat in starkem Strahle rinnt. Dies bedeutet zugleich auch das Ende der Rohbenzolperiode und man kann daher auch hier ganz ohne Anwendung des Thermometers arbeiten. Das hier gewonnene Rohbenzol wird mit dem aus der ersten Destillation erhaltenen vereinigt und, wie im folgenden Capitel gezeigt werden soll, verarbeitet.

Was jetzt übergeht, ist das eigentliche, auf krystallisirte Carbolsäure zu verwerthende, Theeröl. Man fängt dasselbe für sich auf, so lange, bis eine Probe des Destillates beim Erkalten auf einer Glasplatte Naphtalinausscheidung zeigt; arbeitet man mit Thermometer, so wird dasselbe in diesem Augenblicke auf etwa 215 bis 220° gestiegen sein. Diese Periode dauert ungefähr zehn Stunden, und liefert etwa 2750 kg Oel.

Die meisten Fabriken unterbrechen bei diesem Punkte die Destillation und lassen den Rückstand der Blase direct zum Schweröle (Kreosotöl) laufen; an manchen Orten treibt man indessen noch weiter ab und nimmt eine Fraction, welche keine krystallisirbaren Phenole mehr enthält, aber einen Gehalt von etwa 40 bis 50 Proc. Kresolen zeigt, und die man nach dem Ausscheiden des Naphtalins als 40- bis 50 procentige Carbolsäure in den Handel bringt; oder auf bekannte Weise auf Creolin oder Lysol verarbeitet. Der Rückstand in der Blase erstarrt beim Erkalten zum größten Theile und kann wegen seiner dunkeln Färbung lediglich zum Weichmachen des Pechs verwendet werden.

Nach E. Waller[1]) verfährt man in Amerika so, daß man das „Leichtöl" bei Temperaturen von weniger als 177 bis 200° abdestillirt, durch das Destillat Dampf leitet, so lange derselbe noch etwas Oel mitnimmt, das übergehende Oel als „refined coal-tar naphta" auf Benzol und Toluol verarbeitet und den Rückstand, „naphta tailings", als Ausgangsmaterial für Phenol benutzt. — Wenn diese kurzen Angaben wirklich das in Amerika gebräuchliche Verarbeitungsverfahren des Leichtöles (incl. Vorlauf) wiedergeben, so kann man demselben nicht den Preis der größten Zweckmäßigkeit zuerkennen.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die eigentliche Carbolsäure (C_6H_6O) aus dem eigentlichen Schweröle, d. h. den über 240° destillirenden Fractionen, nicht gut zu gewinnen ist. Zwar enthalten dieselben stets Theersäuren, aber fast nur die höheren Homologen, und diese sind ja auch nach allgemeiner Annahme von großer Wichtigkeit für die conservirende Wirkung des Schweröles bei der Holzimprägnirung (vermuthlich wegen ihrer Schwerlöslichkeit mehr als Carbolsäure und Kresylsäure), so daß man sie gar nicht entfernen sollte. Wir werden daher das Schweröl für diesen Zweck gar nicht mehr berücksichtigen. Wenn man dagegen auf der anderen Seite nicht angefangen hat, das Destillat schon ziemlich früh, mindestens von 170° an, als „Mittelöl" aufzufangen, so wird man bei der im nächsten Capitel zu beschreibenden Verarbeitung der früher kommenden Leichtöle erhebliche Mengen von stark phenol- und naphtalinhaltigen Rückständen bekommen, welche man zu dem „Carbolöl" setzt und dieses dadurch dem „Mittelöl" der anderen Fabrik an Qualität ungefähr gleich macht.

Als Beispiele für die Zusammensetzung eines Mittelöles seien folgende angeführt[2]):

	I.	II.
Destillirend bei 100°	0	0
„ „ 100 bis 180° . . .	14,1	9,2
„ „ 180 „ 200° . . .	41,5	35,2
„ „ 200 „ 250° . . .	38,7	19,2

Watson Smith giebt folgende Resultate für die „Leichtöle" (in der That Mittelöle) aus dem auf S. 391 erwähnten Theer aus Wigan-Cannel-Kohle:

	Nr. I (1,000)	Nr. II (1,1019)
Destillirend unter 170° . .	10 Proc.	— Proc.
„ „ 180° . .	5 „	— „
„ „ 190° . .	12 „	5 „
„ „ 200° . .	22 „	24 „
	49 Proc.	29 Proc.

Es ist ohne Weiteres einleuchtend, daß man hierbei nicht überall nach denselben Principien verfährt, und die hier in Rede kommende Fraction der Theeröle wird daher in verschiedenen Fabriken recht abweichende Zusammensetzung haben. Das macht aber keinen Unterschied in der Art und Weise, wie

[1]) Chem. News 43, 150. — [2]) Nach Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., 6, 1179.

man dieselbe behandeln muß, um sie bestens zu verwerthen, und wir wenden uns nun zu einer Beschreibung ihrer Verarbeitung. Die Endproducte, die man dabei erzielt, sind krystallisirte Carbolsäure, Kresole, schwere Auflösungsnaphta, Pyridinbasen und Naphtalin, deren Fabrikation wir der Reihe nach besprechen wollen.

Carbolsäure und Kresole.

Die nächste Behandlung, welche das zuerst von Naphtalin möglichst befreite und dann rectificirte Carbolöl erfährt, besteht in einer Trennung der Theersäuren (Phenole) von den indifferenten Oelen (Kohlenwasserstoffen). Laurent[1]), der die von Runge entdeckte Carbolsäure zuerst in annähernd reiner Form dargestellt hat, schlug dazu folgendes Verfahren ein, welches in seinen Grundzügen noch heute angewendet wird. Man behandelt den bei 150 bis 200° überdestillirenden Theil des Steinkohlentheeröles mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron, setzt noch pulverförmiges Aetzkali oder Aetznatron zu und rührt heftig um. [Gerade in diesem Punkte, d. h. dem Zusatze von festem Alkali, verfährt man jetzt ganz abweichend; vermuthlich kam damals (1831) im Theer lange nicht so viel Naphtalin vor, weil man die (eisernen) Gasretorten lange nicht so hoch wie jetzt die thönernen erhitzte; auch arbeitete Laurent mit einer verhältnißmäßig niedrigen, also naphtalinärmeren Fraction.] Das Oel gesteht zu einem krystallinischen Brei; man decantirt den flüssigen Theil und löst den festen in warmem Wasser auf. Es bilden sich dann zwei Schichten, eine leichte, ölige, die man entfernt, und eine schwere, wässerige, die man mit Schwefelsäure oder Salzsäure sättigt. Auf der sauren Flüssigkeit schwimmt dann ein Oel, das man zuerst mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, und dann fractionirter Destillation unterwirft. Man erhält so leicht eine farblose, ölige Substanz, welche beim langsamen Erkalten schöne Krystalle giebt.

Man hat Laurent's Verfahren dadurch billiger zu machen gesucht, daß man statt des Kalis oder Natrons Kalkmilch[2]) anwendet, wie dies schon Runge bei der ersten Darstellung der Carbolsäure gethan hatte, das Ganze zum Kochen bringt und sehr stark umrührt. Beim Absitzen kommen dann die neutralen Oele an die Oberfläche und werden durch Decantation entfernt; der kalkige Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt und giebt das Phenol. — In dieser einfachen und billigen Form giebt das Verfahren aber keine brauchbaren Resultate und man ist allgemein zur Behandlung des Carbolöles mit Natronlauge zurückgekehrt, die man nur bedeutend schwächer als Laurent nimmt. Aber unter allen Umständen ist die Darstellung von ganz reiner (krystallisirter) Carbolsäure keineswegs einfach und leicht. Sie soll zuerst von Sell in Offenbach[3]) in einigermaßen größerem Maßstabe gemacht worden sein,

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 3, 95. — [2]) Vergl. Hugo Müller, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 270. — [3]) Interessant ist eine freundliche Mittheilung von Herrn Brönner in Frankfurt a. M., wonach derselbe schon bald nach 1846 sogenanntes

kam aber jedenfalls erst durch die Bemühungen von Crace Calvert und Charles Lowe in Manchester in wirklich fabrikmäßiger Weise dargestellt in den Handel. Jetzt wird sie auch in deutschen Fabriken in mindestens ebenso guter Qualität wie von den englischen dargestellt.

Man muß zunächst ermitteln, wie viel Natronlauge das zu behandelnde Oel beansprucht. Da es sich hier nicht um eine genaue analytische Bestimmung (welche später beschrieben werden wird), sondern nur um die Ermittelung der Minimalmenge handelt, welche zur Erschöpfung des Oeles erforderlich ist, so genügt eine rohe Prüfung in folgender Art. Man setzt die Natronlauge aus einer Bürette zu 50 ccm des Oeles, welches sich in einem in 100 ccm getheilten Mischcylinder befindet, in kleinen Portionen zu, wobei man inzwischen immer tüchtig umschüttelt und die Flüssigkeiten durch etwas Ruhe sich trennen läßt. Man findet dann eine dunkelbraune Lösung von carbolsaurem Natron und darunter oder darüber, je nach der Natur des verwendeten Oeles, ungelöstes Oel. Das Volumen des letzteren wird angemerkt, und wenn es sich nach dem nächsten Zusatze nicht mehr verringert zeigt, so weiß man, daß man schon das vorige Mal genug Natronlauge zugegeben hatte. Hieraus berechnet man dann, wie viel Lauge man im Großen zur Erschöpfung der vorliegenden Portion Oel zu verwenden hat.

Aus dem, was früher (S. 191 u. ff.) über das Verhalten des Phenols und Kresols zu Alkalien gesagt worden ist, ersehen wir erstens, daß das Phenol selbst (Carbolsäure) leichter löslich ist als seine Homologen, also auch einer schwächeren Lauge bedarf; zweitens, daß ein großer Ueberschuß von Natronlauge das Phenol, ein etwas kleinerer das Kresol wieder ausscheiden kann, daß man also in dieser Beziehung sich vorzusehen hat. Immerhin ist der Spielraum noch ein so großer, daß man es in der Regel unterlassen kann, das Oel jedesmal in der eben beschriebenen Weise vorher zu prüfen, weil man im regulären Fabrikbetriebe auf keine sehr auffallende Verschiedenheiten im Gehalte an Phenolen stoßen wird. Wo man aber mit Phenolen unbekannter Herkunft zu thun hat, wird man jene Probe immerhin anstellen müssen.

Nach Behrens[1]) beruht ein werthvolles „Geheimniß" in Bezug auf die Fabrikation der krystallisirten Carbolsäure darauf, daß man das Oel nur mit einem solchen Quantum verdünnter Natronlauge behandelt, welches ungenügend ist, um alle Säuren zu lösen; es werde dann die Carbolsäure, als stärkste, zuerst aufgenommen. Dies wird von G. E. Davis[2]) bestätigt, welcher Leichtöl dreimal hinter einander mit je einem Drittel der nöthigen Menge Natronlauge von 20° Tw. behandelte, und nur aus der ersten und zweiten Extraction krystallisirbares Phenol, aus der dritten dagegen nur Kresole gewinnen konnte.

---

wasserhelles Kreosot fabrikmäßig darstellte, welches ihm häufig zur Disposition gestellt wurde, weil dasselbe im Winter zu einer krystallinischen Masse (von Carbolsäure) erstarrte! Dies geschah natürlich in Folge der Verwechselung mit dem wirklichen Kreosot aus Buchenholztheer (S. 191), welches freilich nie in fester Form auftritt. — [1]) Dingl. Journ. 308, 363. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 233; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, Ref., S. 595.

Die specielle Vorschrift von C. Lowe[1]) (dem ersten Fabrikanten von reiner krystallisirter Carbolsäure) zur Behandlung auf Phenol ist folgende: Von einer Füllung der Theerblase mit 20 Tonnen Theer werden die ersten 200 Gall. (= 900 Liter) als Leichtbenzol abgeschieden, die nächsten 600 Gall. (= 2700 Liter) aber, welche 1,0 bis 1,005 specif. Gew. haben sollen, mit Natronlauge behandelt. Auf jede 200 Gall. (= 900 Liter) nimmt man 30 Gall. (= 135 Liter) Natronlauge von 1,34 specif. Gew., welche vorher auf 150 Gall. (= 675 Liter) verdünnt worden sind (hierdurch muß eine Natronlauge von 1,068 oder circa 6 Proc. NaOH entstehen) und rührt das Oel zwei Stunden mit der Lauge zusammen. Dann läßt man vier Stunden klären, zieht die alkalische Flüssigkeit ab und neutralisirt sie mit Schwefelsäure. Die rohe Carbolsäure sammelt sich oben an, wird abgeschöpft, in besonderen Behältern einige Tage ruhen gelassen und ist dann zur Versendung fertig. Das Aetznatron muß frei von salpetersauren Salzen sein.

Bei Lowe's Vorschrift wird, wie man sieht, ziemlich stark verdünnte Natronlauge angewendet. Man muß in Bezug auf die Stärke der Natronlauge Folgendes festhalten: Je unreiner die Oele, desto schwächer sollte die Natronlauge sein, wenn man gutes Phenol erhalten will. Bei Rohbenzol (das jederzeit auch schon Phenole enthält) kann man ungescheut stärkere Lauge anwenden und bekommt doch daraus zwar wenig, aber besseres Phenol als aus dem Mittelöle. Manche Fabriken fangen deshalb die Waschung des Rohbenzols nicht wie früher mit Schwefelsäure, sondern mit Natronlauge von etwa 1,200 specif. Gew. an. Bei Mittelöl dagegen würde eine so starke Lauge schon viel Kohlenwasserstoffe, namentlich auch Naphtalin, auflösen, welche die Reinigung der Carbolsäure ungemein erschweren und leicht ihre Krystallisation ganz verhindern können; auch lösen sich darin Oele, welche die Tendenz haben, an der Luft nachzudunkeln und so das Phenol verderben. Hier muß man also schwache Lauge anwenden, und mag dafür die oben gegebene Vorschrift von Lowe wohl als zuverlässig angesehen werden, da ihm als Fabrikanten von reiner Carbolsäure nur daran gelegen sein konnte, ein möglichst gutes Rohproduct zu bekommen. Nach Watson Smith nimmt man Natronlauge von 18 bis 19° Tw. (1,090 bis 1,095 specif. Gew.) und zwar 33 Vol.-Proc. davon für Schweröl (d. i. den in England davon als Carbolöl abgezogenen Theil, vgl. S. 347) und 40 Vol.-Proc. für Leichtöl (Mittelöl).

In einer großen englischen Fabrik wird, wie Lunge an Ort und Stelle gesehen hat, Carbolsäure aus allen leichten Destillaten bis zum Kreosotöle (natürlich ohne dieses einzuschließen) in folgender Weise ausgezogen. Der Vorlauf wird mit einer etwas starken Natronlauge, von 1,15 specif. Gew., in großem Ueberschusse behandelt, und zwar vor dem Waschen mit Schwefelsäure. Die so erhaltene Lauge, welche etwas Carbolsäure und daneben sehr viel überschüssiges Natron enthält, wird mit etwas schwächerer Natronlauge gemengt, so daß das specifische Gewicht auf 1,125 kommt, und diese Mischung jetzt angewendet, um das Carbolöl bei 65 bis 77° C. zu behandeln. Die nun erhal-

[1]) Aus Allen's Commercial organic analysis, p. 305.

tene Lauge von carbolsaurem Natron wird von dem obenauf schwimmenden Naphtalin befreit, welches auch die vom Aetznatron aus dem Vorlaufe aufgenommenen Verunreinigungen auflöst, welche sonst die aus Vorlauf allein gewonnene Carbolsäure schädlich beeinflussen. Es wird also hierbei an Quantität und Qualität gewonnen.

Von einem süddeutschen großen Fabrikanten wird uns mitgetheilt, daß er zur Extraction der rohen Carbolsäure (mit etwa 50 Proc. krystallisirbarer Säure) Natronlauge von 30° Bé. (= 1,263) anwende, dann die Natronverbindung ausdampfe und mit Säure zersetze. Auf die Verwendung von schwächerer Lauge und auf fractionirte Extraction (vergl. S. 520) lege er nach seinen Erfahrungen keinen Werth, um so mehr auf die fractionirte Destillation der rohen Oele.

Wo nur rohe Carbolsäure gemacht wird und von dem Käufer keine besonderen Bedingungen gestellt werden, nimmt man manchmal stärkere Natronlauge, bis 35° Bé. (= 1,32); aber das damit gewonnene Product erfordert eine längere Behandlung in der Wärme mit directem Dampf, um die gelösten Oele zu entfernen.

J. W. Kneights und W. D. Gall (Engl. Pat. Nr. 5824, 1887) agitiren Carbol- oder Mittelöl mit einer Mischung von Kalkmilch und Natriumsulfatlösung und lassen absitzen. Es bilden sich zwei Schichten, deren untere aus einer Lösung von Natriumphenolat und Wasser besteht, welche abgezogen und filtrirt wird. Die obere Schicht enthält Theeröl, Gyps und wenig Phenolatlösung und wird durch eine Filterpresse getrieben, wonach aus dem Filtrate noch weitere Phenolnatronlösung abgezogen werden kann. Letztere wird mit Schwefelsäure zersetzt und das gebildete Glaubersalz bei einem neuen Processe wieder verwendet. Der Verlust an Natron bei diesem Processe ist also relativ gering. Statt Kalk könnte auch jedes andere Erdalkali und statt Natriumsulfat auch Kaliumsulfat verwendet werden.

W. W. Staveley[1]) hat diesen Proceß auf die Fabrikation von Soda aus Natriumsulfat oder -sulfit, sowie von Potasche aus Kaliumsulfat oder -sulfit angewendet, und dabei, namentlich bei Benutzung kohlenwasserstofffreier Theersäuren einen Umsatz von 96 Proc. des betreffenden Sulfats oder Sulfits erzielt. Der Proceß vollzieht sich im Großen so, daß man etwa 560 kg frisch gebrannten Kalk löscht und zu 1800 bis 2000 Liter Kalkmilch anrührt. Zu dieser werden dann, nachdem sie nahezu erkaltet ist, etwa 1000 kg zwischen 190 bis 250° siedende Phenole, oder die diese Menge enthaltende Quantität carbolsäurehaltigen Theeröles gegeben. Man erhält so etwa 3770 bis 4000 Liter Flüssigkeit, welche man allmälig in etwa einer bis zwei Stunden zu einer warmen Lösung von 1500 kg Natriumsulfat, auf etwa 4000 Liter gebracht, fließen läßt. Die Sulfatlösung befindet sich in einem mit Rührwerk und Heizung versehenen Kessel. Die Temperatur des Kesselinhaltes wird auf 30 bis 40° gehalten und das Rühren noch eine Stunde nach erfolgtem Einlauf des Calciumphenolats fortgesetzt.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 807.

Nach erfolgtem Absetzen kann man ungefähr 70 bis 75 Proc. der Natriumphenolatlösung durch Decantiren gewinnen, der Rest wird durch eine Filterpresse, Vacuumfilter oder dergl., getrieben und der Rückstand darin mit etwa 2700 bis 3000 Liter Wasser ausgelaugt und die Waschflüssigkeit bei einer nächsten Operation als Lösungsmittel für Sulfat mit verwendet. Bei Anwendung von Theerölen statt destillirter Kresole muß man damit rechnen, daß ein Theil des Oeles und Phenolats vom Gyps zurückgehalten wird. Die Lösung des Phenolnatriums wird bis zur völligen Carbonisation mit Kalkofengasen behandelt und die abgeschiedenen Phenole nach mehrstündigem Stehen abgezogen. Die Carbonatlösung, welche noch etwa 1 Proc. abgeschiedene Phenole enthält, kann eingedampft und das Salz in üblicher Weise calcinirt werden. Zur Gewinnung der geringen Mengen Phenol kann man vor dem Eindampfen eine entsprechende Menge Natronlauge zugeben, wodurch das Phenol in der Mutterlauge sich ansammelt, welche gegen Ende einer neuen Operation wieder zugegeben wird, um das Vorhandensein freien Aetzkalkes, welcher das Absitzen und Filtriren stört, zu umgehen.

Auf den gleichen Proceß, jedoch auch ausgedehnt auf Di- und Trioxybenzole, -Naphtaline und Dioxyanthrachinone haben Landshoff und Meyer[1]) ein D. R.-P. Nr. 48 270 erhalten. Nach ihnen erfolgt die Umsetzung am glattesten mit Alkalimonosulfiten, etwas träger mit Natriumsulfat und schwerer mit Kaliumsulfat.

Es ist uns nicht bekannt geworden, ob dieses Extractionsverfahren irgend wo in der Praxis Eingang gefunden hat; von Davis wird es als gut empfohlen. Man darf daher annehmen, daß heute wohl die meisten Fabriken sich des alten, Laurent'schen Extractionsverfahrens mit Natronlauge bedienen, mit den Aenderungen, die wir im Vorhergehenden beschrieben haben.

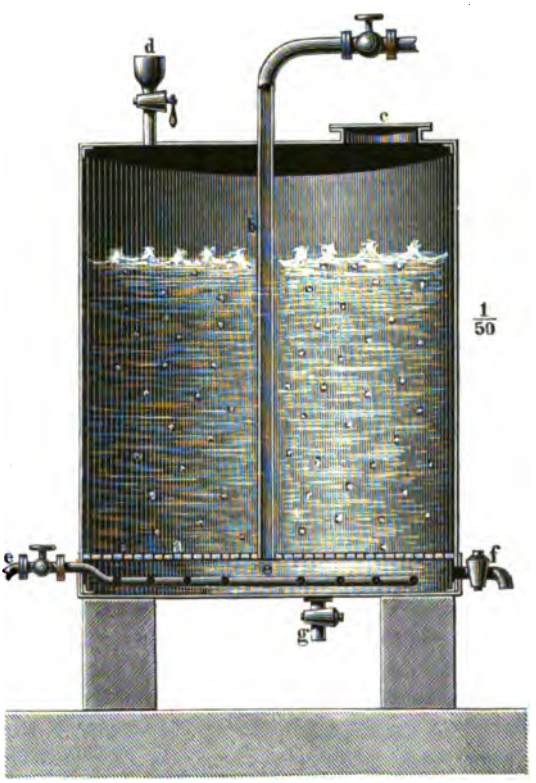
Die Vermischung des Carbolöles mit Natronlauge muß natürlich sehr gründlich geschehen, und mit Anwendung von gelinder Erwärmung auf 40 bis 50° durch eine Dampfschlange oder einen Dampfmantel vor sich gehen. Für den Erfolg der Extraction ist es natürlich gleichgültig, ob man die Mischung sich in der Wärme oder in der Kälte vollziehen läßt. Dagegen ist es bei stark naphtalinhaltigen Oelen von großem Vortheile, das Mischgut anzuwärmen, weil dadurch die sonst unvermeidliche Ausscheidung von Naphtalin in fester Form verhütet wird. An manchen Orten sieht man von einer besonderen Vorrichtung zum Anwärmen ab und wendet einfach die erforderliche Lauge in heißem Zustande an.

Das Mischen selbst erfolgt in Apparaten der verschiedensten Construction. Man bedient sich hierzu jetzt wohl in allen größeren Fabriken maschineller Einrichtungen, wie sie in der Paraffinindustrie schon früher allgemein gebräuchlich waren. In manchen Fabriken bewirkt man die Mischung dadurch, daß man beide Flüssigkeiten zusammen aus einem unteren nach einem oberen Behälter und immer wieder zurück pumpt. An anderen Orten wendet man liegende Cylinder mit die Wärme schlecht leitender Umkleidung an, in welchen sich ein

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, Ref., S. 717.

Rührwerk mit horizontaler Axe bewegt. Horizontale Rührwerke haben den Nachtheil, daß sie in Stopfbüchsen durch die Seitenwände des Gefäßes hindurchgehen müssen, aber dafür bringen sie ein kräftigeres Umrühren als die stehenden Rührwerke hervor. Von diesen ist eine der besten Formen die eines auf- und niedergehenden, von vielen Löchern durchbrochenen Stempels, wie sie Hübner[1]) construirt hat. Näheres über mechanische Mischmaschinen findet sich im elften Capitel bei der chemischen Reinigung des Benzols. Wieder an anderen Orten wird das Umrühren durch Einblasen eines Luftstromes bewirkt, welcher durch ein Röhrenkreuz mit vielen Oeffnungen oder ein Siebblech in viele feine Strahlen zertheilt wird. Dieses Princip ist einmal darum zu empfehlen, weil dabei keine arbeitenden Maschinentheile in der Flüssigkeit selbst vorhanden sind, und kann deshalb gleich gut für Alkalien und für Säuren angewendet werden; zweitens darum, weil ohnehin die meisten Fabriken jetzt das Pumpen der Oele durch Luftdruck bewerkstelligen und daher ohnehin eine Luftcompressionspumpe (kleine Gebläsemaschine) vorhanden ist, welche erst das Pumpen, dann wieder das Rühren besorgen kann. Fig. 148 verdeutlicht diese Einrichtung etwas näher. *a* ist ein Siebboden, welcher zur Vertheilung der durch das 25 mm weite Luftrohr *b* eingeblasenen Luft dient, *c* Mannloch, *d* Hahntrichter zum Einfüllen der Oele und Laugen, *e* Dampfschlange, *f* Ablaßhahn etwas über dem Boden, *g* eben solcher im Boden selbst. Man stellt den Lufthahn so, daß kein Verspritzen, sondern nur ein gutes Aufwallen stattfindet[2]).

Fig. 148.



Nach Watson Smith mischt man Oel und Lauge 1 bis $1^1/_2$ Stunden durch; man probirt dann, ob dies genügt, indem man in einem 200 ccm

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 146, 421. — [2]) Die Anwendung von comprimirter Luft zum Transportiren und Mischen von Flüssigkeiten ist näher besprochen von Ramdohr, Dingl. Polyt. Journ. 216, 158.

fassenden Meßcylinder 140 ccm der alkalischen Lauge mit 14 ccm starker Schwefelsäure vermischt und stehen läßt; es sollen sich dann 10 bis 12 Proc. rohe Carbolsäure oben ansammeln. Wenn dies nicht der Fall ist, muß man länger mischen.

Das Mischgefäß ist für diesen Zweck stets von Eisen (Kesselblech), aus welchem Metalle man zweckmäßig auch die Dampfschlangen, Luftröhren ꝛc. macht, da es von der Lauge weniger als irgend ein anderes Metall angegriffen wird. Bei Anwendung eines Luftstromes darf man das Gefäß nur etwa zu zwei Dritteln füllen, wegen des starken Aufwallens. Es wird meistens mit einem hölzernen oder eisernen Deckel bedeckt, um die Verflüchtigung der leichtesten Oele möglichst zu beschränken. Je nach dem Umfange der Fabrikation wird man das Absitzen der Lauge, wozu jedenfalls mehrere Stunden erforderlich sind, in demselben Gefäße vornehmen oder wird den Inhalt desselben in ein besonderes, am besten tiefer aufgestelltes Gefäß ablassen, um das Mischgefäß von Neuem brauchen zu können. Jedenfalls muß das zum Absitzen bestimmte Gefäß zwei (eiserne) Hähne besitzen; den einen, *g*, im Boden selbst, den anderen, *f*, etwas über dem Boden in der Seite. Die nicht angegriffenen Oele lagern sich stets über der Natronlauge, welche ihr Volum bei dieser Operation manchmal verdoppelt und sich intensiv schwarzbraun färbt. Man läßt zuerst durch den Bodenhahn *a* die alkalische Lauge ablaufen und schließt den Hahn, sobald auch nur eine Spur von Oel mitkommt. Dann öffnet man den oberen Hahn *b* und kann nun durch diesen sicher ganz alkalifreies Oel abziehen, während zwischen beiden Hähnen noch eine Schicht von beiden Flüssigkeiten zurückbleibt, die man am einfachsten bis zur nächsten Füllung des Gefäßes darin zurückläßt. Man kann auch recht gut dem Gefäße einen conisch zugespitzten Boden geben, und unter dem im tiefsten Punkte befindlichen Hahn ein weites Glasrohr anbringen, wo man dann die Trennung der Flüssigkeiten wie bei einem Laboratoriums-Scheidetrichter vornehmen kann. Man kann den Punkt, wo die alkalische Schicht in die darüber liegende ölige (von roher Naphta) übergehen will, mit Sicherheit durch das trübe, milchige Aussehen erkennen, welches die Flüssigkeit annimmt.

Es empfiehlt sich, die alkalische Lauge so rein als möglich von der ausgeschiedenen Rohnaphta zu trennen, wodurch die weitere Verarbeitung der Lauge wesentlich abgekürzt wird.

Das von der Lauge abgezogene Oel (Rohnaphta), welches meist noch ein wenig der höheren Benzolhomologen, daneben aber Naphtalin und Pyridinbasen enthält, wird, wie wir später sehen werden, für sich weiter verarbeitet und liefert als Endproducte wenig Solvent Naphta, Pyridinbasen und hauptsächlich schwere Naphta, welche zur Entbenzolung der Koksofengase verwendet wird. Nach K. E. Schulze[1]) kommen darin neben durch Schwefelsäure verharzbaren Oelen noch etwa 15 Proc. Trimethylbenzole, 15 bis 20 Proc. Tetramethylbenzole, 15 bis 20 Proc. Naphtalin und ein bei 20° schmelzendes Paraffin vor.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 409.

Die Lauge von Phenolnatrium ꝛc., der man jedenfalls die beim Waschen von Rohbenzol, Leichtöl ꝛc. erhaltene zusetzt, kommt nun meist direct zur Zersetzung mit Säure. In manchen Fällen folgt aber erst noch eine besondere Behandlung zur Abscheidung von Verunreinigungen. So soll man z. B. nach Vincent[1]) die Lauge mit dem 5- bis 6fachen Volum heißen Wassers versetzen, um die aufgelösten Kohlenwasserstoffe auszuscheiden. Zu weit wird man darin nicht gehen können (vergl. S. 200), und es wird der Erfolg überhaupt davon abhängen, ob man von vornherein concentrirte oder schon verdünnte Lauge angewendet hatte. (Nach Vincent's Beschreibung wendet man zuerst concentrirte Lauge an.) Schnitzler[2]) empfiehlt als außerordentlich wirksam die Erhitzung der trüben, schwarzen Flüssigkeit in einer Kupferblase über starkem Feuer, was man so lange fortsetzt (bei 15 kg etwa zehn Stunden), bis das aus Wasser, Naphtalin, Oelen und Phenol bestehende Destillat milchig wird; das Thermometer zeigte dabei im Dampfe 170°. Die Hauptmenge des Phenols bleibt bei dem Natron zurück, als eine beim Erkalten feste Masse. Die Masse wird in der Blase selbst in Wasser gelöst und etwa auf das Dreifache des ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach einigen Tagen hat sich ein Schlamm abgesetzt, von welchem die klare Lösung getrennt wird. Dieselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das abgeschiedene Phenol dann aus einer Glasretorte destillirt. Nach Beseitigung des zuerst übergehenden Wassers wird ein farbloses, flüssiges Phenol von Honiggeruch (?) erhalten, welches durch ein Körnchen Chlorcalcium oder krystallisirtes Phenol in wenigen Minuten erstarrt. Das zuletzt Uebergehende zeigt etwas mehr flüssige Theile und ist schwach gelb gefärbt. Die Krystalle bleiben nach dem Absaugen mit der Bunsen'schen Pumpe und Pressen zwischen Papier in einem verschlossenen Glase bei mäßigem Tageslichte Monate lang weiß; im offenen Glase erhalten sie bald einen violettrothen Schein und lösen sich schließlich zu einer gelbrothen Flüssigkeit.

Im Großen empfiehlt Schnitzler eine schmiedeeiserne Blase mit Zinn-, Blei- oder Kupferrohr anzuwenden und ein zweites Abzugsrohr mit Ventil tiefer unten anzubringen, zum Gebrauche im späteren Stadium der Destillation. Nicht genügend erhitztes Phenolnatrium liefert ein gelbes, unangenehm riechendes Phenol; das Wesentlichste ist eben die völlige Entfernung der die Färbung bedingenden Verunreinigungen durch Verjagen resp. Unlöslichmachen oder Verkohlen. Ein Versuch mit Phenolcalcium (überschüssigen Kalk enthaltend, der vielleicht schädlich war) gelang nicht, da die Masse schwammig wurde, die Hitze schlecht leitete und theerige Bestandtheile sowie Naphtalin zurückhielt.

Ein anderes Reinigungsverfahren ist in Muspratt-Stohmann's Chemie[3]) beschrieben. Man soll die Kreosotlauge (die rohe Phenolnatriumlösung) in große, oben offene Bottiche von Holz laufen lassen, auf deren Boden ein mit Löchern versehenes eisernes Dampfrohr liegt. Nach mäßiger Erwär-

---

[1]) Payen, Précis de chimie industrielle, 6. Aufl., II, S. 961. — [2]) Dingl. Polyt. Journ. 214, 86. — [3]) 3. Aufl., 6, 1181.

mung der Lauge setzt man so viel frisch gelöschten Kalkbrei hinzu, bis die gesammte Flüssigkeit ganz undurchsichtig weiß erscheint. Dabei wird mit einer hölzernen Krücke durchgearbeitet und die Erwärmung 12 Stunden lang fortgesetzt. Schon nach einigen Stunden Erwärmung überzieht sich die Oberfläche der Kreosotlauge mit einer Haut, welche sich nach und nach in einen dichten, rothen, blasigen Schaum verwandelt. Derselbe besteht aus dem noch in der Lauge zurückgebliebenen Naphtalin, untermischt mit Kalk. Dieser Schaum wird mittelst eines durchlöcherten hölzernen Löffels sorgfältig entfernt; dies kann man auch zum Schlusse nach Abkühlung der Lauge thun. Es kann auf diese Weise alles Naphtalin bis auf eine ganz geringe Spur entfernt werden; nur ist die Höhe der Temperatur hierbei von außerordentlicher Wichtigkeit. Dieselbe darf nicht zu hoch gehalten werden, so daß die Flüssigkeit in starke Wallung geräth. Vielleicht bildet hierbei der Kalk mit Naphtalin eine unlösliche Verbindung; vielleicht ist aber seine Wirkung eine rein mechanische, insofern das Naphtalin aus der durch einströmenden Wasserdampf sich verdünnenden Kreosotlauge sich an der Oberfläche unlöslich ausscheidet. Jedenfalls müssen die Bottiche unbedeckt bleiben und sich in einem ungeheizten Raume befinden. Nach vollständiger Entfernung des Naphtalins und Klärung der Kreosotlauge wird dieselbe sorgfältig von etwa auf dem Boden befindlichen Kalk abgezogen und zur Zersetzung mit Schwefelsäure abgelassen.

Das Wesentliche aller obigen Vorschriften ist die Entfernung der von der Natronlauge mit aufgelösten oder in feinste Suspension gebrachten Kohlenwasserstoffe, von denen schon eine äußerst geringe Beimischung der späteren Krystallisation des Phenols sehr hinderlich ist. Hierzu genügt es nach Dr. Häussermann (Privatmittheilung), die Lauge von Phenolnatrium in einer Eisenblase mit Kühlschlange mit einem Dampfstrome so lange zu behandeln, bis eine Probe des Destillates vollkommen klar und hell, ohne milchiges Aussehen, ist. Dies ist in der That der Weg, auf dem heute wohl allgemein die vorgängige Reinigung der Carbolnatronlauge ausgeführt wird.

Zum Ausdämpfen verwendet man Kessel der verschiedensten Form, meistens alte Dampfkessel oder ausrangirte Blasen von nicht unter 5000 Liter Füllraum. Sie sind über freiem Feuer eingemauert und mit directem Dampfrohre, sowie einer Kühlschlange versehen, um die entweichenden Dämpfe von Kohlenwasserstoff und Pyridin zu condensiren. Der Kessel wird zunächst mit freiem Feuer geheizt und dies so lange fortgesetzt, bis das Destillat aus dem Kühler vollkommen ölfrei rinnt. Dies dauert in der Regel mehrere Tage, aber selbst dann sind noch nicht alle Verunreinigungen der Carbolnatronlauge entfernt, was man zur Genüge aus dem unangenehmen Geruche des destillirenden Wassers ersehen kann. Zur Entfernung dieser empyrheumatischen Stoffe reicht der durch die directe Feuerung aus der Carbolnatronlauge erzeugte Dampf nicht mehr hin; man muß jetzt einen kräftigen Strom directen Dampfes eintreten lassen, welcher die letzten Antheile der übelriechenden Bestandtheile mit fortführt. Da eine Condensation des Destillates jetzt keinen Zweck mehr hat, setzt man den Kühler außer Thätigkeit, öffnet das Mannloch der Blase, und läßt den Dampf direct ins Freie entweichen.

Auch für diese Operation muß man mindestens eine Dauer von sechs Stunden rechnen.

Die Carbolnatronlösung bildet jetzt eine dunkle Flüssigkeit, welche sich klar in Wasser löst, bis auf darin schwimmende, kleine, feste Partikelchen. Dies sind die durch das Entfernen des Oelgehaltes unlöslich gewordenen sogenannten „Brandharze", welche vor der Fällung der Carbolsäure durch Filtration entfernt werden müssen, weil sie sonst sich wieder in der ausgefällten Carbolsäure lösen oder zum wenigsten suspendiren und beim nachherigen Destilliren derselben störend wirken. Das bei dieser Behandlung übergehende ölige Destillat zeigt einen intensiven Geruch nach Pyridinbasen, von denen es in der That beträchtliche Mengen enthält. Es wird für sich aufgefangen und, wie wir später sehen werden, auf Naphta und Pyridinbasen verarbeitet.

Es folgt jetzt die Zersetzung der phenolhaltigen Lauge mit Säure (meist Schwefelsäure, seltener Salzsäure) und Abscheidung der rohen Carbolsäure. Man wird diese Operation wohl fast regelmäßig in einem mit Blei ausgelegten Gefäße vornehmen, welches mit einem Waschapparate versehen sein kann; doch geht in diesem Falle auch das Mischen mit Handkrücken leicht und einfach von statten. Eisengefäße werden zu schnell angegriffen. Zuweilen bedeckt man dieses Gefäß, um etwa entweichende schädliche Gase in ein Feuer abführen und verbrennen zu können. Zur Zersetzung nimmt man meist Schwefelsäure. Die dabei entstehende Glaubersalzlösung ist wohl nirgends als solche zu verwerthen, und das herauskrystallisirende Glaubersalz ist auch sehr wenig werth. Man wird bei Anwendung verdünnter Natronlauge und 60grädiger Schwefelsäure sehr wenig von selbst auskrystallisirt bekommen, sondern muß dazu erst noch eindampfen. Stärkste (66grädige) Schwefelsäure zu nehmen, wie es manche Fabriken thun, hat gar keinen Zweck, schadet vielmehr durch die Bildung von Sulfophenolen, welche sich später bei der Destillation zersetzen und schweflige Säure in das Phenol hineinbringen. Beim Zusatze der Säuren muß man jedenfalls vorsichtig verfahren, um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, und hört damit auf, wenn entschieden saure Reaction eingetreten ist. Die Arbeiter unterscheiden dies an der Farbenänderung, ohne Lackmuspapier anwenden zu müssen. Nach Watson Smith braucht man auf 1000 Gall. Leichtöl (mit 400 Gall. Natronlauge von 1,090 behandelt) etwa 22½ Gall. Schwefelsäure von 1,74 specif. Gew. Natürlich hängt der Verbrauch an Schwefelsäure ausschließlich von der Menge Natronhydrat ab, welche zu neutralisiren ist.

Man hat mehrfach versucht, statt reiner Schwefelsäure die bei der Reinigung der leichten Theeröle (s. Capitel 11) abfallende Säure zu verwenden, nachdem dieselbe durch Verdünnen mit Wasser der meisten aufgelösten theerigen Bestandtheile beraubt worden ist. Dieselbe ist aber immer noch sehr unrein, und man ist deshalb allgemein davon abgekommen, sie zur Zersetzung des Phenolnatriums zu verwenden, da die Verunreinigung des Phenols nicht durch die verhältnißmäßig unbedeutende Ersparniß für die Säure aufgewogen wird. Allerdings hatte man dabei auch im Sinne, die so lästige Reinigungssäure los zu werden, kann dies aber doch jedenfalls nie ganz thun. Der Vorschlag von

E. Kopp, mit der Anwendung dieser Säure zur Zersetzung des Phenolnatriums noch deren Verarbeitung auf die darin aufgelösten Alkaloide zu verbinden, hat wenig Aussicht auf Verwirklichung, zumal die Reinigungssäure jetzt besser direct auf Pyridinbasen verarbeitet wird.

Nach W. Smith verschmäht man in Lancashire sogar die frische Schwefelsäure aus Pyrit und wendet fast nur Säure aus Rohschwefel an (wohl aus unbegründetem Vorurtheile). Nach demselben habe man es vergeblich versucht, die Schwefelsäure durch die billigere (und wegen der Nichtausscheidung von Glaubersalz viel bequemere) Salzsäure zu ersetzen. Es bilde sich dann nämlich etwas Salmiak (?) und Chloride von Amiden, welche bei dem späteren Raffinirungsprocesse sich zersetzen und auf das Eisen der Destillationsblase wirken; es werde dann durch übergehendes Eisenchlorid die Carbolsäure ganz dunkel und schmutzig. Ammoniaksulfat habe diese Wirkung nicht. — Hier scheint doch entweder ein Vorurtheil oder (sehr wahrscheinlich) unrichtige Manipulation der Lancashirer Fabrikanten vorzuliegen, denn einige der besten deutschen Fabriken zersetzten ihr Phenolnatrium zeitweise mit Salzsäure, auch solche, welche selbst die schönste krystallisirte Carbolsäure machen, und sind erst zur Schwefelsäurefällung übergegangen, nachdem die Salzsäure in Folge starker Nachfrage bedeutend im Preise gestiegen ist.

Nach dem Vorschlage von Lowe und Gill [1]) soll man zur Zersetzung der alkalischen Phenollösungen schweflige Säure anwenden. Die wässerige Lösung der Bisulfite soll zur Krystallisation abgedampft oder wieder für schweflige Säure verwendet werden. Es scheint sehr möglich, daß sich dieses Verfahren gut bewährt; die schweflige Säure könnte man sehr billig bei der Aufarbeitung der Reinigungssäure erhalten (vergl. Cap. 11). Nach H. Köhler [2]) läßt sich Bisulfit nicht in verkäuflicher Form aus Phenolnatronlösung gewinnen. Auch ist nach ihm die aus der Reinigungssäure gewonnene schweflige Säure stark mit empyrheumatischen Stoffen verunreinigt, von denen sie sich nur schwierig trennen läßt. Seit man die Reinigungssäure mit größerem Vortheil zur Gewinnung der Theerbasen verwerthet, ist ihre Verwendung zu dem obigen Zwecke ohnehin hinfällig geworden und kommt kaum mehr in Frage.

Gleichwohl soll einer Verwendung der Reinigungssäure zu diesem Zwecke hier gedacht werden, welche H. Köhler (loc. cit.) bei Laboratoriumsversuchen in größerem Maßstabe brauchbare Resultate ergeben hat. Im Anschluß an einen Vorschlag von Lunge [3]), die Reinigungssäure durch Erhitzen mit Sägemehl und dergl. in schweflige Säure überzuführen, sowie unter Zugrundelegung des Lowe und Gill'schen Patentes treibt er die aus Reinigungssäure und Holzspänen entwickelte schweflige Säure durch eine Reihe von Gefäßen, welche passende Lösungs- und Reinigungsmittel, wie Schwefelsäure, Schweröl, ausgeglühte Holzkohle ꝛc. enthalten und das gebildete Wasser, sowie die destillirenden Theeröle, Schwefelsäure, Empyrheuma ꝛc. zurückhalten. Die so gereinigte schweflige Säure wird dann vermittelst Kör-

[1]) Engl. Pat. Nr. 1456, 1880. — [2]) Carbolsäure u. Carbolsäurepräparate ꝛc., Berlin 1891, S. 53. — [3]) Dieses Werk 3. Aufl., 1882, S. 241.

ting'scher Saugstrahlapparate in die Phenolnatronlösung in feiner Vertheilung eingeblasen. Die Abscheidung des Phenols geht sehr glatt von statten und sobald die Sättigung mit Schwefligsäuregas vollendet ist, zieht man nach einigem Stehen die unten abgelagerte Schicht von Natriumsulfit von den Phenolen ab. Die Lösung fließt direct in einen gußeisernen Kessel, in welchem sie nach dem Patente von Gutzkow[1]) unter Zusatz von Aetzkalk kaustisirt wird. Der sich bildende schwefligsaure Kalk setzt sich als sehr fester Schlamm am Boden ab und kann nach dem Waschen entweder direct als solcher verwendet, oder zur Entwickelung von schwefliger Säure benutzt werden, während die kaustische Lauge zu weiteren Extractionen dienen kann. Das Verfahren böte den doppelten Vortheil der beinahe vollständigen Wiedergewinnung des kaustischen Natrons, sowie des Vermeidens jeglichen Verlustes an Carbolsäure, da die sonst bei der Fällung mit Schwefelsäure in der abgehenden Glaubersalzlösung enthaltene Carbolsäure hier vollkommen in der wieder zu verwendenden Lauge enthalten bleibt.

Natürlich könnte das Verfahren, und wahrscheinlich mit großem Vortheil, mit dem Patente von Knights und Gall combinirt werden, wenn man die entfallende Sulfitlauge unter Zusatz von Aetzkalk direct zur Extraction neuer Mengen von Carbolsäure verwenden würde.

Mit bestem Erfolge bediente sich H. Köhler (loc. cit.) auch einer Lösung von Bisulfat (Abfall der Salpetersäurefabrikation, welcher mit ca. 30 Proc. freier SO_3 in den Handel kommt) zum Ausfällen der rohen Phenole. Dies Verfahren empfiehlt sich dort, wo man das Glaubersalz nicht verloren geben will. Die abgeblasene Carbolnatronlauge wird in noch heißem Zustande entweder mit einer heißen Lösung von Bisulfat gemischt, oder dies in feingemahlenem Zustande unter Rühren eingetragen. Man kann so mit der Fabrikation von Carbolsäure noch die von calcinirtem Glaubersalz vortheilhaft vereinigen und findet an manchen Orten guten Absatz für das letztere, weil es eisenfrei ist und sich daher zur Spiegelglasfabrikation sehr gut eignet. Wesentlich für die Rentabilität des Verfahrens ist natürlich das Vorhandensein billiger Wärmequellen.

Man kann zur Zersetzung des Phenolnatriums statt der starken Säuren auch Kohlensäure anwenden. Nach Mills[2]) scheint dies in Schottland schon seit längeren Jahren zu geschehen; in Deutschland ist es schon vor vielen Jahren von J. Brönner[3]) ausgeführt worden. Da es wirklich möglich ist, die Zersetzung ohne zu großen Kohlensäureverlust vollständig zu machen[4]), so ist der Vortheil ein sehr bedeutender gegenüber der Anwendung von starken Säuren. Erstens verliert man nicht, wie bei Anwendung starker Säuren, die Soda, sondern gewinnt sie ja als kohlensaures Natron wieder, und könnte dieses nach dem Kaustisiren stets von Neuem benutzen. Zweitens würde man nicht, wie

[1]) Am. Pat. Nr. 198293, 1877; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 812. — [2]) Destructive Destillation, S. 17. Clift hat am 5. März 1880 ein englisches Patent (Nr. 967) darauf genommen, welches natürlich als solches keinen Werth hat, da die Sache nicht neu ist; ebenso Wischin (E. P. Nr. 3750, 1880). — [3]) Privatmittheilung. — [4]) Vergl. Lunge, Chem.-Ztg. 1883, S. 29.

bisher, ziemlich viel Phenol mit den Laugen von Glaubersalz oder Kochsalz verlieren, welches darin entweder aufgelöst oder in feinsten Tröpfchen suspendirt ist; denn da die Laugen ja wieder kaustisch gemacht und von Neuem gebraucht werden, so wird auch das Phenol in denselben wieder gewonnen werden. Drittens würde man von vornherein alles Auswaschen des Phenols ersparen. Freilich setzt dies voraus, daß die Kohlensäure selbst ziemlich rein und namentlich frei von brenzlichen Producten ist, was bekanntlich nur bei der in Kalköfen erzeugten der Fall ist. Um eine möglichst intensive Wirkung der Kohlensäure zu erzielen, sollte man sie nicht nur durch einen Siebboden ꝛc. möglichst in der Flüssigkeit vertheilen, sondern sollte auch mehrere Zersetzungsgefäße anwenden, in denen sie methodisch ausgenutzt wird, so daß das frische Gas (welches bei Kalkofenkohlensäure etwa 25 bis 30 Volumprocente CO_2 enthält) stets mit schon großentheils zersetzter und das fast erschöpfte Gas mit frischer Lauge in Berührung kommt, nach dem Principe der Sodalaugerei.

J. Hardman (E. P. Nr. 7079, 1885) läßt die alkalische Phenollösung in einem Koksthurme herablaufen, in dem unreine Kohlensäure aufsteigt. Als letztere benutzt er die bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak entwickelten Gase, nachdem diese von Schwefelwasserstoff durch Behandlung mit Eisenoxyd befreit worden sind. Er nimmt auch die oben (schon 1882) gemachte Anregung auf, die erhaltene Natriumcarbonatlösung wieder kaustisch zu machen, und dadurch die 2 oder 3 Proc. Carbolsäure zu gewinnen, welche sonst mit der Glaubersalzlauge verloren gehen. Nach Davis[1]) wird diese Methode in Hardman's Fabrik regelmäßig durchgeführt. Er führt dieselbe als Hardman's Verfahren an, obgleich sie, wie wir gesehen haben, viel älteren Datums ist und Hardman's Verdienst sich wohl nur auf Einführung des Koksthurmes beschränkt.

Als billige Kohlensäurequelle hat H. Köhler (loc. cit.) späterhin das von Ammoniaksodafabriken leicht erhältliche Bicarbonat in die Carbolsäurefabrikation eingeführt; dasselbe wird in gepulvertem Zustande in die heiße, ausgedämpfte Phenolnatriumlösung unter gutem Umrühren eingetragen. Die entstehende concentrirte Sodalösung wird zur Krystallisation gebracht, die Krystalle calcinirt und eventuell umkrystallisirt und die Mutterlauge kaustisirt, um aufs Neue als Extractionsmittel zu dienen. Er erzielte auf diese Weise ein Phenol von tadellos reinem Geruch.

Schwefelwasserstoff ist ebenfalls zur Zersetzung des carbolsauren Natrons empfohlen worden, von Jane, Elland und Steuart (E. P. Nr. 2469, 1883), die aber ihr Patent ohne Einreichung der endgültigen Beschreibung verfallen ließen.

Nach Abscheidung der rohen Carbolsäure muß man, wenn man irgend concentrirtere Lauge und zur Zersetzung derselben Schwefelsäure angewendet hatte, die sich unter der Carbolsäure ablagernde Glaubersalzlösung noch warm abziehen, damit sie nicht in dem Fällungsgefäße selbst krystallisirt. Salzsäure

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 233.

gewährt den Vortheil, daß diese Gefahr nicht leicht eintritt, und man daher länger warten kann, wodurch weniger Phenol mit der Salzlauge verloren geht. Das Abziehen bewerkstelligt man durch einen Bodenhahn, den man schließt, sobald Carbolsäure mitkommt, worauf man diese ganz rein aus einem etwas höher angebrachten Hahn ablassen kann (vergl. S. 519). Besser läßt man aber die Carbolsäure mindestens noch 24 Stunden für sich abruhen, um die Theilchen von darin suspendirter Salzlauge noch besser am Boden abzuscheiden; hierzu hat man im Bedürfnißfalle ein besonderes Klärgefäß. Je länger man der Salzlauge Zeit geben kann, sich abzuscheiden, desto besser ist dies für die Qualität der Carbolsäure.

In vielen Fällen kommt die rohe Carbolsäure jetzt ohne Weiteres zur Verwendung (vergl. S. 516, Lowe's Vorschrift); in anderen Fällen wäscht man sie ein- oder zweimal mit Wasser, um ihr die Mineralsäuren zu entziehen, was aber doch nie völlig gelingt. Da das Waschwasser ganz erhebliche Mengen von Carbolsäure auflöst, so darf man dasselbe keinesfalls wegwerfen, sondern muß es zum Auflösen der kaustischen Soda benutzen. Das Waschwasser sammelt sich über der Carbolsäure, und wird am besten durch ein Umlegerohr, Fig. 149, abgezogen, das sich allmälig niederlegen läßt und viel bequemer als ein Heber wirkt.

Fig. 149.

Zuweilen wird die rohe Carbolsäure schon von dem ersten Fabrikanten destillirt, um sie den Anforderungen des Fabrikanten von reiner Carbolsäure (vgl. weiter unten Lowe's Vorschrift) anzupassen. Dann fängt man die Fraction zwischen 175 bis 205° oder auch 210° auf und verwendet diese als „rohe Carbolsäure". Die untere Fraction kommt zum Leichtöl, sofern die Lauge nicht vorher ausgedämpft war, und daher noch Kohlenwasserstoffe enthält, der Blasenrückstand zum Schweröl.

Rohe Carbolsäure sollte ein specifisches Gewicht von 1,050 bis 1,065 bei 15,5° C. haben. Bei Gegenwart leichter Theeröle ist ihr specifisches Gewicht oft nur 1,040 bis 1,045. Sie enthält Phenol, die verschiedenen isomeren Kresole, Phlorol, Xylenol, neutrale Theeröle, Naphtalin, empyrheumatische Substanzen von unbekannter Natur und Wasser. Die Methoden zur Prüfung ihres Gehaltes werden weiter unten beschrieben werden.

Die Darstellung von reiner krystallisirter Carbolsäure[1]).

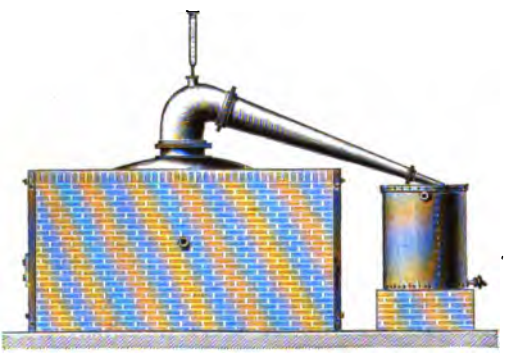
Die rohe Carbolsäure, wie sie von den Theerdestillateuren geliefert wird, enthält Kresole, Wasser, harzige Bestandtheile u. s. w. Am leichtesten läßt sich davon das Wasser entfernen; nämlich schon durch eine Destillation, bei welcher das Wasser fast ganz bei etwa 100° übergeht, worauf der Siedepunkt schnell steigt, so daß um 180° nur wasserfreies Phenol kommt. Bickerdike[2]) empfiehlt, über 1 bis 2 Proc. entwässertem Kupfervitriol zu destilliren, den man

[1]) Eigenschaften derselben S. 191 u. ff. Vergl. auch H. Köhler, Carbolsäure und Carbolsäurepräparate, Berlin 1891. — [2]) Chem. News 16, 188.

(wie das Chlorcalcium) ja immer wieder regeneriren kann. Indessen findet eine andere Entwässerung, als auf dem Wege der Destillation, heute nirgends im Großbetriebe mehr statt, da diese in Folge der mehrfach nöthigen Redestillation vollkommen genügt.

Die Destillation des Rohphenols geschieht gewöhnlich in nicht zu kleinen (1000 bis 15000 kg fassenden) gußeisernen oder schmiedeeisernen Blasen (hierzu eignet sich besonders die Leichtölblase oder auch eine gut gereinigte Theerblase beim Vorhandensein größerer Mengen von Rohphenolen) von ziemlich geringer Höhe, damit die gebildeten Dämpfe sich rasch entfernen können. Die Heizung erfolgt durch ein directes Feuer, mit Schutzgewölbe gegen die Stichflamme. Die Blasen sind mit einem Thermometer versehen, dessen Quecksilbergefäß in der Höhe des Abzugsrohres liegt und dessen Scala natürlich nach außen hervorragt. Als Kühlschlange bei der ersten Destillation kann man, unbeschadet der Qualität und weiteren Reinigung der Carbolsäure, eine solche von Eisen nehmen. Die für kleineren Betrieb hierzu dienende Destillationsblase wird durch Fig. 150 veranschaulicht.

Fig. 150.



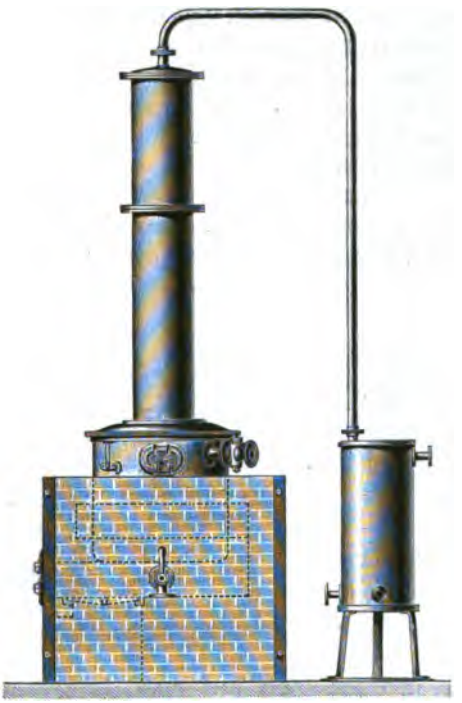
Beim Destilliren macht man etwa folgende Fractionen. Zuerst fängt man auf, was unter 180° übergeht; diese Fraction besteht großentheils aus Wasser und sich darüber ansammelnden Kohlenwasserstoffen, enthält aber schon ziemlich viel Phenol und wird deshalb aufgesammelt, um später umdestillirt zu werden. Die zweite Fraction, von 180 bis 205°, wird zur Krystallisation bei Seite gestellt; man fängt dieselbe so lange auf, als eine Probe des Destillates beim Abkühlen krystallisirbare Producte ergiebt. Die dritte Fraction wird bis etwa 220° aufgefangen. Der Rückstand der Blase geht entweder ohne Weiteres zum Schweröle oder wird, wenn sich genügend davon angesammelt hat, nochmals über freiem Feuer oder mit directem Dampf abgetrieben, um auf wasserfreie, flüssige 100 procentige Carbolsäure (Kresole) verwerthet zu werden; der Blasenrückstand ist in diesem Falle pechartig, von weicher Consistenz und kann zum Weichmachen des Pechs ꝛc. verwendet werden.

Es ist bei dieser Destillation von der größten Wichtigkeit, daß die Arbeit nicht zu sehr forcirt wird, weil sonst eine Trennung des Phenols von den begleitenden Kresolen überhaupt nicht gelingt. Sobald die zweite Fraction abgenommen ist, kann man stärker heizen, bis zu diesem Augenblicke aber darf das Destillat höchstens in bleistiftstarkem Strahle rinnen. Als ungefährer Maßstab für den Verlauf der Destillation mag gelten, daß der Abtrieb einer Blase von etwa 15000 kg Inhalt 24 bis 28 Stunden dauert. Bei einiger

Uebung des mit der Destillation betrauten Arbeiters kann von der Benutzung des Thermometers ganz abgesehen werden.

An manchen Orten hält man es für nöthig, die erste Destillation in einem Colonnenapparate vorzunehmen mit nicht zu hoher Colonne von Gußeisen, wie solche die Firma C. Heckmann in Berlin in vorzüglicher Construction anfertigt. Ein derartiger Apparat ist in Fig. 151 abgebildet; nach unseren Erfahrungen kann man indessen die Anwendung einer Colonne ganz umgehen, wenn man nur dafür sorgt, daß die Destillation, wie oben bemerkt, sehr langsam geführt wird.

Fig. 151.



Von dem Director einer großen ausländischen Fabrik [1]) wird uns mitgetheilt, daß er eine vollständige Trennung des Phenols von seinen Homologen in folgendem Apparate (Fig. 152 a. f. S.) erzielt habe. Eine Reihe von drei bis vier Blasen sind neben einander aufgestellt und werden gleichzeitig mit Rohcarbolsäure beschickt; allesammt sind entweder mit directer Feuerung, oder mit Dampfschlangen versehen, von welchen die der ersten Blase durch überhitzten Dampf gespeist wird. Sie werden sämmtlich gleichzeitig angeheizt; bei den letzten Blasen stellt man die Heizung ein, sobald deren Inhalt eine Temperatur von 80° zeigt. Nur die erste Blase wird kräftig fortgeheizt und die aus ihr entwickelten Dämpfe dienen dazu, den Inhalt der folgenden Blase zur Destillation zu bringen, so daß also jede vorhergehende Blase die Wärmequelle für die nachfolgende abgiebt. Dadurch soll man erreichen, daß aus dem Helme der letzten Blase ein Destillat resultirt, welches sofort erstarrt und direct in den Handel gebracht werden kann.

Die fractionirende Wirksamkeit des beschriebenen Apparates ist leicht zu verstehen, wir müssen aber bezweifeln, daß ein damit hergestelltes Phenol nach einmaliger Destillation den peinlichen Ansprüchen, die heute an die Qualität der krystallisirten Carbolsäure gestellt werden, genügt.

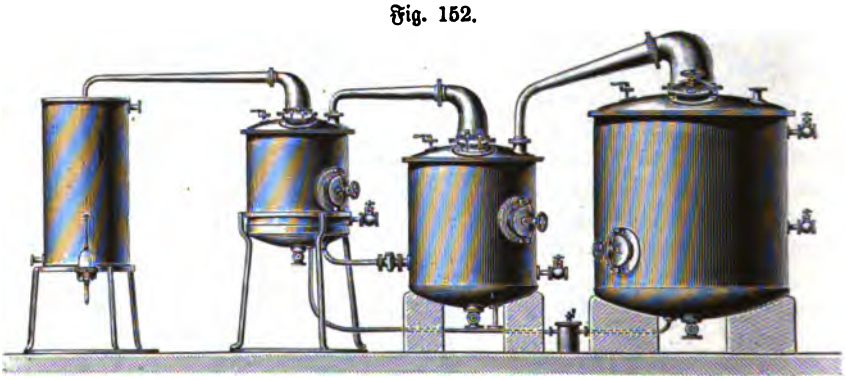
Das Princip der Dephlegmation hat man auch in England zur Tren-

[1]) Vergl. Köhler, Carbolsäure und Carbolsäurepräparate, S. 74.

nung der Carbolsäure von ihren Homologen angewendet. Nach J. Marzell[1]) bedient man sich dort des Apparates, welchen Girard und Delaire für die Trennung von Anilin und Toluidin vorgeschlagen haben und welcher sich auch zu unserem Zwecke eignen muß, da die in Frage kommenden Siedepunkte fast dieselben wie in jenem Falle sind. In Fig. 153 bedeutet *g* einen Kessel mit Ablaßrohr *t*, Mannloch *h*, Thermometer, Dampfabzugsrohr *a* und einem Rohre *b* zum Wiederzufließen der im Separator *k* condensirten Flüssigkeit. Dieser Separator, aus Bleiröhren bestehend, liegt in einem mit reinem Phenol oder mit Oel oder Paraffin gefüllten Troge *i*, welchen man durch ein besonderes Feuer erhitzen kann und welcher oben mit einem Deckel bedeckt ist, in den ein Thermometer und ein Rohr *d* eingesetzt ist, das bei Anwendung von Phenol zu der Kühlschlange *r'* oder bei der von Oel oder Paraffin in ein Kamin führt. Der Separator selbst steht durch ein Rohr *f* mit einer anderen Kühlschlange *r* in Verbindung.

Wenn man nun den Kessel *g* heizt, so kommen die Dämpfe nach *k* hinüber und erhitzen zunächst den Inhalt von *i* bis zum Siedepunkte des Phenols. Man beschleunigt dies, wenn man gleich von Anfang an *i* bis nahe an diesen

Fig. 152.



Punkt erhitzt. Der in *i* entwickelte Phenoldampf wird im Kühlrohre *r'* condensirt. Die durch die Windungen von *k* hindurchstreichenden Dämpfe separiren sich hier in flüssiges Condensat (wesentlich Kresol), das sich unten in *e* ansammelt und nach *g* zurückfließt, und Dämpfe von reinem Phenol, welches in *r* condensirt wird. Wenn alles Phenol hinüber ist, so kann man, wenn man will, auch das Kresol noch rein, d. h. frei von schweren flüchtigen Bestandtheilen, erhalten, muß dann aber in *i* jedenfalls mit Oel oder Paraffin arbeiten und dieses auf 201° erhitzen.

Der Girard'sche Apparat könnte jedenfalls schon dadurch verbessert werden, daß man das Verbindungsrohr *b* nach unten umbiegt, um hydraulischen Verschluß zu bekommen, so daß die Dämpfe nicht nach den hinteren Theilen von *k* kommen können. Als weitere Verbesserung wäre es zu betrachten, wenn man den Kühler *r'* derart montiren würde, daß er dem Troge *i* als Rückfluß-

[1]) Chem. News 37, 105; Dingl. Journ. 230, 94.

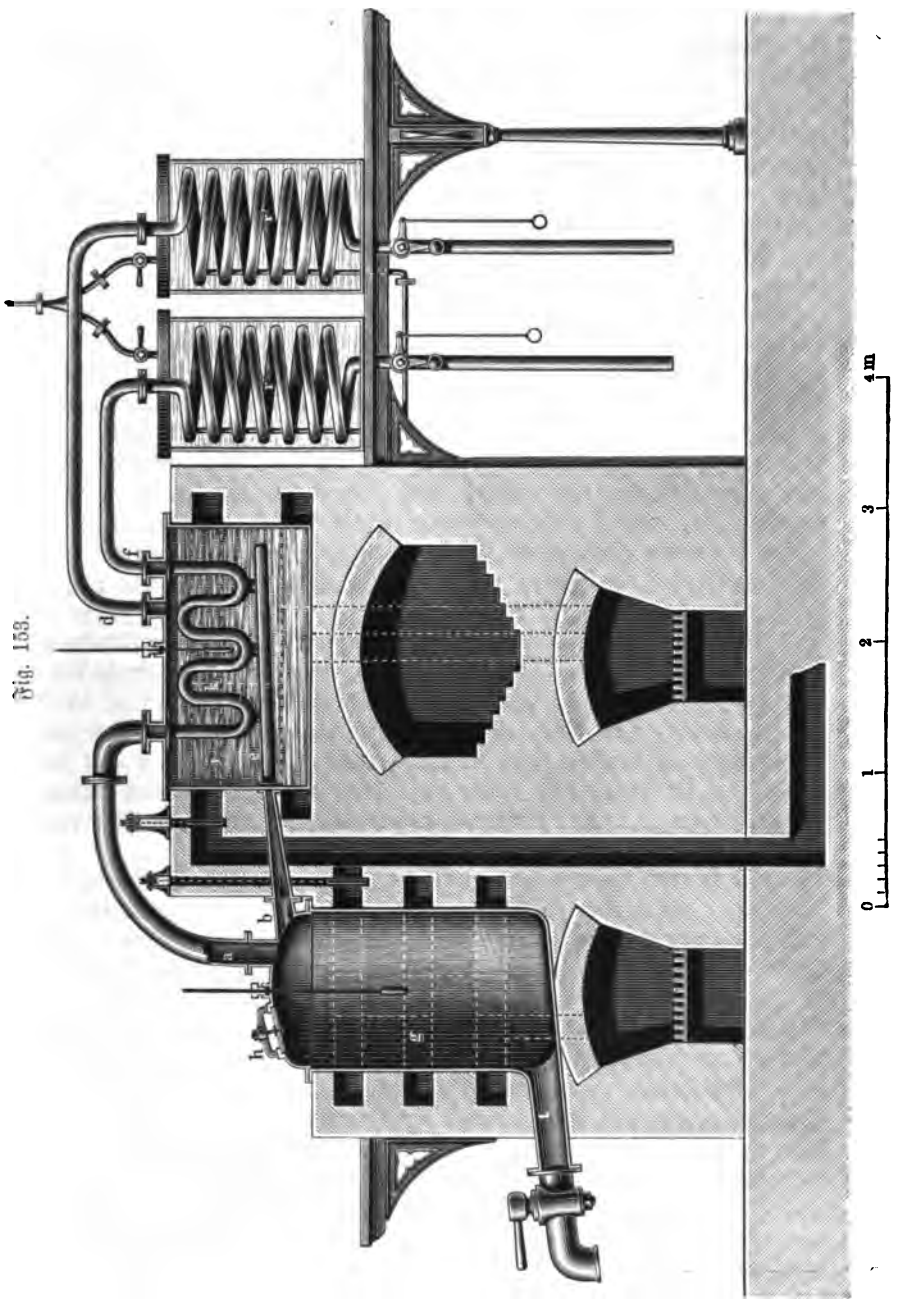


Fig. 153.

kühler dienen könnte, wodurch das jedenfalls lästige Nachfüllen des Destillates in dieses Gefäß umgangen würde. Er wird trotzdem keinesfalls so vollkommen wie die besten neueren Colonnenapparate wirken, die im 11. Capitel beim Benzol beschrieben werden, von denen wir eine passende Modification auf S. 529, Fig. 151 abgebildet haben. In den größten deutschen Theerdestillationen, und zwar auch in solchen, welche die renommirteste krystallisirte Carbolsäure des Handels herstellen, bedient man sich indessen zur Rectification des Rohphenols keiner so complicirten Apparatur und verwendet die besprochene einfache Destillirblase mit direct aufsitzendem Helme.

Die erwähnte Hauptfraction (180 bis 205°) bringt man zur Krystallisation, indem man sie an einem möglichst kühlen Orte, etwa bei 8 bis 10°, sich selbst überläßt. Man kann als Krystallisirgefäße große, unten mit einem Hahne versehene Trichter anwenden; nach Beendigung der Krystallisation läßt man dann durch Oeffnung des Hahnes die Mutterlauge ablaufen, welche eine Lösung von Phenol in Kresol darstellt und von Neuem der Destillation unterworfen wird. Das Ablaufen der Mutterlaugen wird gewöhnlich durch Ausschleudern in einer Centrifuge befördert. In der wärmeren Jahreszeit wird man obige Temperatur manchmal durch Circulation von kaltem Wasser, manchmal nur durch eine Kältemischung erzielen können. Größere Fabriken besitzen für diesen Zweck einen Kühlkeller, in welchem im Sommer die Krystallisirgefäße Aufnahme finden, nachdem ihr Inhalt vorher durch kaltes Wasser so weit als möglich abgekühlt worden ist.

Nach unseren Erfahrungen ist es von großem Vortheil, beim Abnehmen der Hauptfraction diese nicht erst zusammen in einem großen Gefäße zu sammeln und daraus in die Krystallisirgefäße umzufüllen, sondern diese selbst direct aus dem Kühler zu beschicken. Man erhält auf diese Weise beim Erkalten eine viel reichlichere Krystallisation in den einzelnen Gefäßen, was wohl daraus sich erklärt, daß die Kresole mehr in die letzten Gefäße zusammengedrängt werden. Ein früher im Betriebe befindlich gewesener Colonnenapparat, welchen noch Ebell[1]) als nöthig erachtet, machte sich dadurch überflüssig.

Die Krystallisirgefäße sind kastenartige, mehr tiefe als weite Gefäße mit Handgriffen, aus starkem Zinkblech gearbeitet, etwa 100 bis 150 Liter fassend, welche in einen Kasten mit fließendem Wasser lose eingehängt werden können. In diesen Kästen schießt nun die Carbolsäure in langen spießigen Krystallen an, die mehr oder weniger von Mutterlauge durchsetzt sind. Wenn ein weiteres Wachsen der Krystalle nicht mehr zu beobachten ist, werden die Kühler umgekehrt auf eine große flache Wanne gestellt, so daß die Mutterlauge ablaufen kann. Die Krystalle werden in eine Centrifuge gebracht, möglichst fest in die Trommel eingestampft und so lange geschleudert (bei 1500 bis 2000 Umdrehungen in der Minute), bis nichts mehr abläuft, um dann auf die weiter unten zu beschreibende Art noch weiter gereinigt zu werden.

Die Mutterlauge, sowie die dritte Fraction der ersten Destillation werden wieder in die Destillirblase zurückgegeben, jedes für sich und wiederholt destillirt

[1]) Rep. f. analyt. Chem. 1884, S. 17; Wagner's Jahresber. 1884, S. 493.

nach den Regeln der beschriebenen ersten Destillation, und dies wird so oft wiederholt, als noch Krystalle aus den einzelnen Destillaten abgeschieden werden können. Man sieht, daß sich keine allgemeinen Vorschriften aufstellen lassen, daß man vielmehr die Fractionen so gruppiren muß, wie sie zusammengehören, um die verschiedenen Homologen immer mehr von einander zu trennen und schließlich die Siedepunkte innerhalb weniger Grade constant zu bekommen, nämlich 184 bis 188° für Phenol und 200 bis 203° für Kresol. Das gewöhnliche krystallisirte Phenol siedet nämlich bei 186 bis 188°; wenn man auf das absolut reine, bei 182° siedende, arbeitet, muß man das, wie wir sehen werden, auf einem etwas anderen Wege als dem einer bloßen Destillation thun.

Die folgenden ausführlichen und zuverlässigen Mittheilungen über die Fabrikation der reinen Carbolsäure, wie sie in Lancashire ausgeführt wird, verdanken wir Herrn Watson Smith.

Die rohe Carbolsäure aus den Theerdestillationen wird in niedrigen, cylindrischen, schmiedeeisernen Blasen, von 0,825 m Durchmesser und 0,675 m Höhe, mit einem 0,150 m weiten Helm und Thermometer, destillirt. Die Kühlschlange muß von Zink sein; Blei, Kupfer und Zinn haben sich nicht bewährt. Man macht drei verschiedene Fractionen: 1. Wasser mit etwas Oel, 2. krystallisirbare Oele, 3. nicht krystallisirbare Oele, kresol- und naphtalinhaltig (vergl. Lowe's Vorschrift S. 516). Die zweite Fraction sollte bei gutem Oele krystallisiren. Man vermischt sie gründlich mit zwei (bei schlechterem Oele mit bis vier) Gewichtsprocenten stärkster Schwefelsäure. Man sollte nie mehr als nöthig Schwefelsäure anwenden, keinesfalls über 4 Gew.-Proc., und nur einmal damit behandeln; sonst krystallisirt das Oel später nicht. Hierbei wird das Rohphenol dunkler, roth und merklich warm. Die Mischung wird ohne Aufenthalt (dies ist sehr zu beachten!) sofort in die Blase gegossen und destillirt. Die Destillation fängt oft schon zwischen 150 und 160° an, und das Destillat krystallisirt manchmal von Anfang an. Vor 175° kommt nicht viel herüber, und dies wird besser abgesondert. Zwischen 175 und 185° kommt das Meiste herüber; der Blaseninhalt beginnt dann schon zu verkohlen, und man hält inne. Man läßt nun das Destillat einige Stunden zur Abkühlung und Krystallisation stehen und darauf die ausgeschiedenen Krystalle mehrere Tage abtropfen, indem man von Zeit zu Zeit die oberste, trockene Schicht fortnimmt. Man muß durchaus vermeiden, zu einer schon erstarrten Masse wieder flüssiges Destillat laufen zu lassen, wodurch die gebildeten Krystalle theilweise aufgelöst werden. Auch muß man darauf sehen, daß die Krystallnadeln nicht zu sehr gedrückt werden. Das von den Krystallen abtropfende Oel nennt man dort „Phenylen". Man destillirt es von Neuem, läßt das Destillat krystallisiren, die Krystalle abtropfen, destillirt das abtropfende „Phenylen" noch einmal, und wiederholt die ganze Behandlung ein drittes Mal, aber immer ohne neue Behandlung mit Schwefelsäure. Bei der Rectification des „Phenylens" läßt man jedesmal $1^1/_2$ bis 2 Gall. auf je 20 Gall. in der Retorte zurück. Dieser Antheil, welchem man dort den Phantasienamen „Tereben" gegeben hat, würde das Krystallisiren der Carbolsäure verhindern. Wenn man durch zwei oder

drei Rectificationen die Carbolsäure aus dem „Phenylen“ möglichst extrahirt hat, so läßt man das zuletzt Abtropfende als „schlechtes Phenylen“ zurückgehen.

Die wie oben angesammelten abgetropften Krystalle schmilzt man bei mäßiger Wärme und destillirt aus einer Eisenretorte mit Kühlrohr von Zink. Das erste, wasserhaltige Product wird verworfen; der Rest wird in Flaschen oder anderen Gefäßen aufgefangen und erstarrt bald zu einer weißen Krystallmasse, welche als „reine käufliche Carbolsäure“ (pure commercial carbolic acid) in den Handel geht. In der Retorte bleibt ein wenig Rückstand, den man als „Terebenöl“ bezeichnet. Ein reineres Product als das obige wird erhalten, indem man die Flaschen mit den Hälsen nach unten aufstellt, abtropfen läßt, die zurückbleibenden Krystalle im Wasserbade schmilzt und in neue, ganz reine und trockene Gefäße gießt, wo die Flüssigkeit zu einer compacten, ganz weißen Masse erstarrt. Diese geht als raffinirte käufliche Carbolsäure (finished commercial carbolic acid).

Die reinste Säure, raffinirte medicinische Carbolsäure (finished medical carbolic acid), wird aus den oben erwähnten, durch Abtropfen von dem „Phenylenöl“ befreiten Krystallen (von der Destillation mit Schwefelsäure) folgendermaßen bereitet. Man schmilzt sie in einer Glasretorte, setzt ein wenig eines gepulverten und gut gemengten Gemisches von gleichen Theilen doppeltkohlensauren Natrons und reiner Bleiglätte oder Mennige zu, läßt damit etwas stehen und destillirt. Das erste, wasserhaltige Destillat wird abgesondert, das Uebrige in einem reinen trockenen Gefäße aufgefangen. Die hier entstehenden Krystalle schmilzt man im Wasserbade und gießt in reine, trockene Flaschen, wo ganz reine, weiße Carbolsäure auskrystallisirt.

Was an dieser Beschreibung zumeist auffällt, ist die Angabe, daß die Rohcarbolsäure schon bei 185° zu verkohlen beginnt; ein derartiges Product dürfte wohl kaum vorkommen und es steht zu vermuthen, daß dieser Umstand durch den Zusatz von Schwefelsäure vor der Destillation verursacht wird. Dieser Zusatz ist nach unserer Meinung zwecklos und wird auch, soweit wir es in Erfahrung bringen konnten, sonst nirgends gemacht. Wenn damit die Absicht einer weiteren Entwässerung des Phenols erreicht werden soll, ist er, wie bereits hervorgehoben, überflüssig und bringt nur die Gefahr einer allmäligen Zerstörung der Blase oder der Bildung übelriechender Schwefelverbindungen in Folge Zersetzung der gebildeten Phenolsulfosäuren. Auch kann das Verfahren nur eine technisch reine, niemals aber eine den Anforderungen der Pharmacopoen entsprechende Carbolsäure liefern.

Folgende Beschreibung der Carbolsäurefabrikation in England stammt aus einer amtlichen und daher durchaus zuverlässigen Quelle, nämlich dem Berichte von Dr. Ballard an das Gesundheitsdepartement vom Jahre 1878 [1]). Carbolsäure und Kresylsäure werden aus den Rohsäuren durch eine Reihe von fractionirten Destillationen und Krystallisationen gewonnen. Zur Destillation dienen direct gefeuerte Eisenblasen von 700 bis 2300 Liter Inhalt. Die Rohsäure wird aus den Versandfässern in einen, am besten im Boden ver-

[1]) Uns gütigst durch Herrn Boulton zugänglich gemacht.

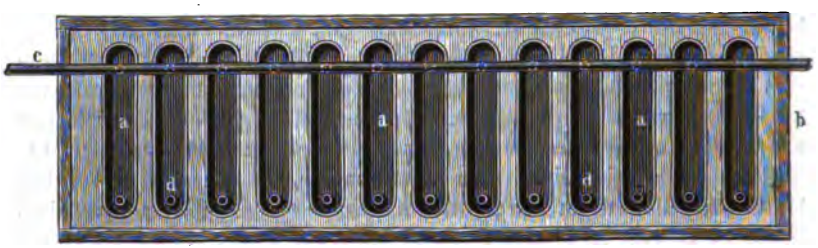
senkten, geschlossenen Behälter gefüllt, aus dem sie in die Blase gepumpt wird. Die erste Destillation wird bis zur Trockniß fortgesetzt; der Rückstand ist ein leichter, schwammiger Koks, der nach dem Erkalten der Blase mit Eisenstangen aufgebrochen und herausgeschafft wird, um als Brennmaterial zu dienen. Gegen Ende dieser ersten Destillation entweichen übelriechende, permanente Gase. Wenn bei späteren Destillationen eine bei höherer Temperatur erstarrende Säure übergeht, so kann sie leicht schon in der Kühlschlange fest werden, und daher wird das Helmrohr mit einem verschließbaren Stutzen versehen, durch den man im Nothfalle heißes Wasser zum Reinigen der Schlange eingießen kann. Die übergehenden Producte werden in vielen kleinen Fractionen aufgesammelt, wobei als Vorlagen meist verzinkte Eisengefäße dienen, die während des Füllens offen bleiben und nachher bedeckt werden. In den ersten Fractionen ist mehr Carbolsäure, in den letzten mehr Kresylsäure. Beim Abkühlen dieser Vorlagen krystallisirt die Carbolsäure aus, während die Kresylsäure mit etwas aufgelöster Carbolsäure flüssig bleibt. Man läßt die Mutterlauge durch eine Oeffnung am Boden des Gefäßes ablaufen und destillirt sie nochmals, um die Carbolsäure daraus zu erhalten. Die durch Abtropfen oder Centrifugiren von Mutterlauge befreiten Carbolsäurekrystalle werden nochmals destillirt, das Destillat wie oben in kleinen Vorlagen aufgefangen, die man abkühlen läßt und die Gefäße über einem Troge zum Abtropfen der Kresylsäure umgestürzt. Durch die erste Destillation und Krystallisation erhält man in Lowe's Fabrik eine bei 29,5° schmelzende Carbolsäure; durch die zweite ein bei 35° schmelzendes Product. Diese Producte werden nun in einer mit Dampfmantel versehenen Pfanne geschmolzen und mit Wasser vermischt; das flüssige Hydrat der Kresylsäure wird in gewöhnlicher Weise abgeschieden und das feste krystallinische Carbolsäurehydrat der fractionirten Destillation unterworfen, wodurch der Schmelzpunkt der trockenen Carbolsäure auf 42,2° kommt. Alle diese sind „technische" Säuren, die für medicinische Zwecke noch weiter raffinirt werden müssen, um die letzten Spuren von neutralen Kohlenwasserstoffen, übelriechenden Schwefelverbindungen, Theerbasen u. s. w. zu entfernen. In Calvert & Co.'s Fabrik werden die technischen Säuren raffinirt durch passende Behandlung zur Entfernung der Basen und neutralen Kohlenwasserstoffe, und durch Behandlung mit Bleiacetat zur Entfernung der Schwefelverbindungen. Hierauf destillirt man die Säure in Glasretorten vermittelst eines Sandbades; jede Retorte faßt 18 kg, wovon $^4/_5$ abdestillirt werden. Der Rückstand in der Retorte ist eine schwärzliche, syrupöse Substanz, welche unvollkommen krystallisirt und einer weiteren Behandlung zur Gewinnung der in ihr enthaltenen Carbolsäure unterworfen wird. Die flüssige Kresylsäure, welche von den früheren Operationen herstammt, wird in ähnlicher Weise durch Destillation mit Bleiacetat raffinirt, aber in diesem Falle mittelst einer Eisenblase, in der die Destillation bis zur Koksbildung getrieben wird.

Um die Belästigung durch die entweichenden übelriechenden Gase zu vermeiden, die sich oft auf 100 m Entfernung fühlbar macht, ist in Lowe's Fabrik folgende Einrichtung getroffen. Da, wo das Schlangenrohr aus dem Kühlbottich austritt, ist ein aufsteigendes Zweigrohr angebracht, während das ab-

steigende, zum Ablaufen der Flüssigkeit bestimmte Rohr durch eine S-förmige Krümmung einen hydraulischen Abschluß bildet. Der aufsteigende Zweig führt die uncondensirten Gase zunächst in ein 15 cm weites, über der ganzen Blasenreihe weglaufendes Hauptrohr, aus diesem in eine kleine Kühlschlange und dann in eine thönerne Flasche, in der sich alles Flüssige sammelt. Von hier werden die Gase durch einen Dampfstrahl angesaugt und durch ein Wasser oder Kalkmilch enthaltendes Faß, zur Zurückhaltung von Schwefelwasserstoff, getrieben; die übrigen Gase gehen in eine Feuerung. Das Waschfaß dient zugleich als Sicherheitsvorrichtung im Falle des Zurückschlagens der Flamme.

(In deutschen Fabriken ist von einer Belästigung der Nachbarschaft durch übelriechende Gase nichts bekannt. Es ist auch kaum anzunehmen, daß solche

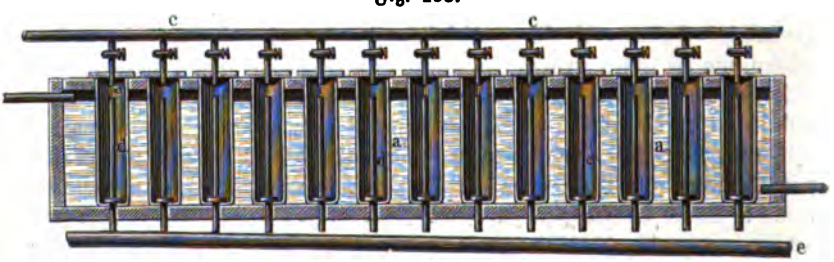
Fig. 154.



bei der Destillation eines aus gut abgeblasener Phenolnatronlauge abgeschiedenen Rohphenols auftreten.)

Die in Fig. 154 und 155 versinnlichte Einrichtung der Krystallisirvorlagen vermeidet eine Belästigung durch den Geruch nach Carbolsäure. Es ist

Fig. 155.



eine Reihe von tiefen, schmalen Gefäßen *aa*, welche mit Zwischenräumen von wenigen Zoll in einem hölzernen Troge *b* aufgestellt sind; letzterer ist mit Salzlauge gefüllt, welche man um die Gefäße herum circuliren lassen kann. Der obere Theil des Troges ist bedeckt, und der Deckel nur zum Durchlassen der Vorlagen geöffnet, welche gleichfalls mit Holzdeckeln verschlossen sind. Das Destillat fließt in eine Röhre *c*, welche je eine Zweigröhre mit Hahn für jedes einzelne Krystallisirgefäß hat, die man so mit aufgelegtem Deckel füllt. Ihre Füllung wird regulirt durch Ueberlaufröhren *d*, welche in den Boden jedes Gefäßes eingeschraubt sind und in einen Ablauf *e* am Boden münden, der in den Be-

hälter für flüssige Säure führt. Die um die Pfanne herum krystallisirende Salzlauge wird durch eine Eismaschine abgekühlt, um die Erstarrung zu beschleunigen und zu vervollständigen. Wenn sie beendigt ist, entfernt man die Deckel, sowie auch die Röhren *dd*, worauf die Mutterlauge nach *e* abläuft.

Diese Einrichtung ist wegen des nothwendigen festen Einbauens der Krystallisirgefäße in den Kühlapparat wohl kaum vortheilhaft, weil die Entfernung der Krystalle aus den engen Gefäßen zu sehr erschwert ist. Dies ließe sich heben, wenn man dieselben nach dem Abtropfen der Mutterlauge durch Erwärmen des Kühlwassers ausschmelzen würde, was aber das nachherige Schleudern in der Centrifuge keineswegs erleichtern dürfte.

Ein Verfahren zur Trennung des Phenols von den Kresolen und dieser unter sich, das auf dem verschiedenen Verhalten der Baryumphenolate und -kresolate beruht, hat sich P. Riehm[1]) patentiren lassen. Wir werden das inzwischen erloschene Patent später bei der Reindarstellung der Kresole kennen lernen.

Durch die beschriebenen Methoden kann man zwar krystallisirtes Phenol erhalten, aber es wird kaum gelingen, ganz reine Carbolsäure zu gewinnen; gewiß nicht solche, welche weiß bleibt, den verlangten Schmelzpunkt von 42° und den Siedepunkt von 182° zeigt. Der Schmelzpunkt einer derartigen Carbolsäure dürfte in der Regel etwa 25°, keineswegs aber über 38° betragen. Nach längerem Stehen färbt sich dieses Product roth, indem es sich theilweise verflüssigt und gerade im flüssigen Theile die Färbung zeigt. Der um etwa 4 bis 7° zu niedrige Schmelzpunkt ist aber keineswegs auf einen geringen Gehalt an Wasser zurückzuführen, wie da und dort geglaubt wird, sondern er wird verursacht durch die Anwesenheit geringer Mengen krystallisirender Kresole, hauptsächlich Para- und Orthokresol. Diese lassen sich wegen der geringen Differenz der Siedepunkte (Phenol 182°, Orthokresol 185 bis 186°) durch Rectification nicht mehr entfernen, aber hier kommt uns gerade das verschiedene Verhalten des Phenols und der Kresole in willkommener Weise zu Hülfe. Die Carbolsäure bildet nämlich mit Wasser ein krystallisirendes Hydrat, während die Kresole damit nur flüssige Producte, wahrscheinlich Lösungen, geben.

Diese Beobachtung wurde bereits im Jahre 1882 von Lowe[2]) gemacht und in seiner Fabrik zur Herstellung reinster Carbolsäure verwendet. Lowe setzte der geschmolzenen krystallisirenden Carbolsäure eine gewisse Quantität Wasser zu und kühlte die Mischung auf + 4° ab; dabei erhielt er ein in großen Octaëdern krystallisirendes Phenolhydrat von der Zusammensetzung $C_6H_5OH + H_2O$, während die Mutterlauge davon das gesammte Kresol enthielt und durch Abtropfen, Schleudern ꝛc. davon getrennt werden konnte. Das Hydrat gab bei der nachfolgenden Destillation zuerst Wasser und dann ganz reines, bei 41° schmelzendes und bei 182° siedendes Phenol. Auf Grund dieser Beobachtung entnahmen Lowe und Gill[3]) ein englisches Patent, wonach sie zu gewöhnlichem Phenol, je nachdem es bei 16,5 bis 35° C. zu krystalli-

[1]) D. R.-P. Nr. 53307, 1889. — [2]) Crace Calvert, Chem. News 1867, p. 57, 297, 310, 320; Mon. scient. 1867, p. 584; Wagner's Jahresber. 1867, S. 604. — [3]) Vergl. Marzell, Chem. News 37, 105.

siren vermag, 5 bis 30 Proc. Wasser fügen, unter Erwärmung gut umrühren und die Lösung auf — 9,5° bis + 10° abkühlen. Vom auskrystallisirten Phenolhydrat wird die Mutterlauge durch Centrifugiren getrennt und die Krystalle werden destillirt; beim nochmaligen Wiederholen dieser Reinigung erhalten sie dann ein absolut reines Phenol.

Trace Calvert[1]) hat das Verhalten der Carbolsäure zu Wasser gleichfalls untersucht und fand die Zusammensetzung des Hydrates = $(C_6H_5OH)_2 + H_2O$. Dieses Hydrat konnte jedoch von Alexejew[2]) nicht erhalten werden. Dagegen gelang ihm bei Anwendung eines Ueberschusses von Wasser die Darstellung eines Hydrates vom Schmelzpunkte 37°, welches beim Destilliren nach dem Wasser ein absolut reines Phenol übergehen ließ.

Church[3]) will das Phenol durch Lösen in Wasser, Aussalzen aus der wässerigen Lösung und Destillation des abgeschiedenen Phenols über Aetzkalk reinigen. Das Verfahren ist aber wegen des beträchtlichen Phenolverlustes kaum in der Praxis durchführbar. Heute kommt daher für die Darstellung des absolut reinen Phenols nur das ursprüngliche Verfahren von Lowe und Gill in Frage, und man führt dasselbe im Großen folgendermaßen aus:

Die durch Destillation schon möglichst gereinigte, und in krystallisirter Form erhaltene Carbolsäure wird vor der Hydratisirung noch einer letzten Destillation unterworfen, welche diesmal aber nicht über freiem Feuer, sondern im Oelbade vorgenommen wird. Der zu dieser Destillation dienende schmiedeeiserne Kessel nimmt höchstens 1000 kg geschmolzene Carbolsäure auf, welche möglichst langsam abgetrieben wird. Dabei erzielt man wieder einen wässerigen Vorlauf und als Hauptfraction eine Carbolsäure, welche bei ungefähr 30 bis 32° schmilzt und so lange aufgefangen wird, bis der Schmelzpunkt des Destillates unter 25° C. sinkt. Was jetzt übergeht, wird für sich aufgefangen und zur Krystallisation gestellt. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle kommen zu einer weiteren Verarbeitung im obigen Sinne, während die Mutterlauge mit den entsprechenden Producten der ersten Destillation vereinigt wird.

Die Hauptfraction dagegen wird in emaillirten, im Wasserbade befindlichen Kesseln geschmolzen, mit etwa 5 bis 10 Proc. destillirtem Wasser angerührt und erkalten gelassen. Das dabei sich ausscheidende Phenolhydrat wird abtropfen gelassen, auf der Centrifuge geschleudert und wiederholt in der im Oelbade sitzenden Blase destillirt. Jetzt muß man aber die Blase, um eine Berührung des Phenols mit Eisen zu vermeiden, mit einem emaillirten (besser silbernen) Helm versehen, und auch die Kühlschlange darf nicht mehr aus Eisen bestehen. Wenn man das Helmrohr lang genug wählt, so daß das Condensat nicht mehr in zu heißem Zustande in die Schlange gelangt, kann man sich mit gutem Erfolge einer Kühlschlange aus Steinzeug bedienen. Natürlich muß aber die Verbindung von Schlange und Helmrohr unter dem Wasserspiegel des Kühlers erfolgen, weil sonst die Schlange sehr leicht an der Stelle des Niveaus platzt. Eine silberne Kühlschlange, die ja wegen des hohen Siede-

[1]) loc. cit. — [2]) Chem. Centralbl. 1881, S. 51; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1403. — [3]) Chem. News 24, 173; Dingl. polyt. Journ. 102, 280; Jahresber. f. Chem. 1871, S. 467.

punktes des Phenols nicht allzu lang zu sein brauchte, ist natürlich empfehlenswerther und bei dem jetzigen billigen Silberpreise nicht gerade unerschwinglich. Die von Köhler (loc. cit.) erwähnte, innen emaillirte Kühlschlange hat sich nach längerem Betriebe nicht gut bewährt. Möglicherweise wird auch die in England übliche Schlange von Zink die gleichen Dienste leisten, wie eine silberne. Dagegen läßt sich, wie man versucht wäre anzunehmen, Aluminium nicht verwenden, da es nach Zmerzlikar[1]) von Phenol unter stürmischer Wasserstoffentwickelung gelöst, bezw. zerstört wird. Diese Beobachtung steht allerdings im Widerspruche mit einer früheren von Donath[2]), welcher gefunden hatte, daß das Aluminium beim Kochen mit reiner Carbolsäure nicht angegriffen wird, daß das Probeblech aber gelbe Flecke erhält beim Kochen mit einer 10proc. Phenollösung. Die Ursache dieser Erscheinung findet er in einer Oxydation durch das lufthaltige Wasser.

Als Destillat erhält man zunächst wieder Wasser mit einem Gehalte von 5 Proc. reiner Carbolsäure (welches direct als fünfprocentige Carbolsäurelösung verkauft werden kann) mit einer unteren Schicht flüssiger Carbolsäure, welche lediglich in Folge ihres Wassergehaltes nicht krystallisirt und bei einer nächsten Destillation mit in die Blase gegeben wird. Dann folgt als Endproduct eine Carbolsäure vom Schmelzpunkte 41 bis 42°, welche ohne Weiteres in die (gut gereinigten!) Versandgefäße (Blechtrommeln oder Glasflaschen) abgefüllt wird. Der geringe, in der Blase verbleibende Rückstand wird, wie oben, einer passenden Fraction der ersten Destillation hinzugefügt.

Manche Autoren halten es für nothwendig, entweder vor der ersten Destillation der Rohcarbolsäure eine Behandlung mit oxydirenden Mitteln zur Zerstörung übelriechender, oder dem fertigen Producte die Neigung zur Rothfärbung gebender Substanzen einzuschieben, oder eine solche gelegentlich der ersten Destillation vorzunehmen. Nach unseren Erfahrungen sind indessen alle diese Manipulationen überflüssig, wenn man auf eine gute Fractionirung des Carbolöles und eine sorgfältige Reinigung der Carbolnatronlösung Bedacht nimmt. Gleichwohl sollen die einzelnen Vorschläge der Vollständigkeit halber hier aufgeführt werden.

Nach H. Müller[3]), welcher gleichzeitig noch eine fractionirte Fällung (entsprechend der von Behrens erwähnten fractionirten Sättigung) der rohen Carbolsäure vor der Destillation einschiebt, enthält die alkalische Kreosotlauge neben Carbolsäure einige andere oxydirbare, sich braun färbende Körper, daneben aber, besonders in ziemlich concentrirter Lösung, eine nicht unbedeutende Menge Naphtalin und andere Substanzen, die für sich in Wasser unlöslich sind. Man verdünnt nun mit Wasser so lange, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr verursacht[4]), setzt die dunkelbraune Flüssigkeit unter häufigem Umrühren in flachen Gefäßen mehrere Tage der Luft aus, filtrirt dieselbe, bestimmt den Gehalt an Säuren (Phenolen) in derselben und

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 468. — [2]) Ibid. 1895, S. 141; Dingl. polyt. Journ. 1895. — [3]) Dingl. polyt. Journ. 179, 461. — [4]) Dieser Punkt ist nicht leicht zu treffen; es ist jedenfalls vorzuziehen, wie oben stets betont, von vornherein eine verdünnte Natronlauge anzuwenden.

ermittelt daraus die für die Ausfällung der ganzen Menge erforderliche Schwefelsäure. Setzt man nun ca. $^1/_6$ bis $^1/_8$ der berechneten Säuremenge unter starkem Umrühren zu, so fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte harzige Substanz aus, gemengt mit mehr oder weniger der Phenole. Ein zweiter Säurezusatz fällt hauptsächlich Kresol, und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich, die Menge der Säure so zu treffen, daß durch die dritte und letzte Ausfällung fast reines Phenol erhalten wird, das schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. Zur Entfernung des Wassers läßt man über das beinahe zum Sieden erhitzte Phenol einen Strom trockener Luft gehen. Es ist gewöhnlich von einer unangenehm riechenden Substanz begleitet, welche nach Müller eine Schwefelverbindung der Phenole ist und durch Zusatz von wenig Bleioxyd vor der Destillation entfernt werden kann. Solche Schwefelverbindungen sind jedenfalls schon im Theer fertig gebildet, können aber durch unvorsichtige Ausfällung mit starker Schwefelsäure, wie auf S. 523 angegeben, noch nachträglich in das Phenol gelangen.

Das Aussetzen der Lauge an der Luft in flachen Schichten unter Umrühren, wie es Müller empfiehlt, würde jedenfalls für den Fabrikbetrieb durch Einblasen eines fein vertheilten Luftstromes, oder durch Herablaufen in einem Koksthurme u. dergl. ersetzt werden müssen. Nach Muspratt-Stohmann's Chemie (3. Aufl., 6, 1182) erreicht man denselben Zweck, die Oxydation der Brandharze, einfacher durch Zusatz von ein wenig ($^1/_5$ bis $^1/_3$ Proc.) doppeltchromsautem Kali zu der rohen Carbolsäure und der zur Zersetzung desselben nöthigen Schwefelsäure in der Destillirblase und anfangs mäßiges Erwärmen. Destilliren die Theersäuren noch nicht ungefärbt über, so muß man mehr chromsaures Kali anwenden.

Man hat empfohlen[1]), die rohe (50 procentige) Carbolsäure mit 1 Proc. Kaliumbichromat und der entsprechenden Menge concentrirter Schwefelsäure in einer flachen Pfanne zu behandeln, wobei man zuerst die Säure, dann die Bichromatlösung einlaufen läßt, und die Mischung mehrere Stunden bei Luftzutritt an einem dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Orte umzurühren. Dann läßt man absetzen, zieht das Oel ab und destillirt, unterwirft die zwischen 170 und 198° übergehende Fraction von Neuem der Behandlung mit Bichromat und destillirt schließlich in einer Blase mit Rectificationscolonne.

J. Marzell[2]) empfiehlt zur Beseitigung der übelriechenden Schwefelverbindungen einen Zusatz von alkalischer Bleilösung, was jedenfalls wirksamer ist, als das von Müller vorgeschlagene Bleioxyd oder das nach Watson Smith in Lancashire geübte Verfahren des Zusatzes von Mennige und Natriumbicarbonat; Casthelaz behandelt übelriechende Carbolsäure mit einer Lösung von Natriumbisulfit, welches dabei in Thiosulfat übergehen soll.

Mittheilungen über die Gewinnung, Reinigung und Verwendung der Carbolsäure macht auch J. Sharp[3]), auf welche verwiesen werden muß.

Nach Ebell[4]) enthält die englische krystallisirte, rohe Carbolsäure Stoffe,

[1]) Chem.-Ztg. 1884, S. 1338; Wagner's Jahresber. 1885, S. 465. — [2]) loc. cit. — [3]) Journ. Soc. Dyers and Colour. 1884, 4, 146. — [4]) Rep. f. analyt. Chem. 1884, S. 17.

welche, an sich flüchtig und farblos, unter der Einwirkung von Licht, weniger von Wärme und Luft, in rothe und gelbbraune, nicht flüchtige, Verbindungen übergehen. Die rothfärbende Verbindung geht vorwiegend mit den ersten Antheilen an Carbolsäure bei der Destillation, die gelbfärbende mit den letzten Destillationsproducten über. Die Farbstoff liefernden Verbindungen gehen bei theilweiser Krystallisation nicht in die Carbolsäurekrystalle hinein, abgesehen von einigen mechanisch umschlossenen Partien, sondern concentriren sich in den Mutterlaugen. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, werden dagegen von (am besten mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure) angesäuertem Wasser ausgezogen; in Benzin sind sie unlöslich. Oxydationsmittel verändern bei directer Einwirkung während der Destillation die den rothen Farbstoff liefernde Verbindung, weniger die den gelben Farbstoff erzeugende. Oxydationsmittel in wässeriger Lösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure verändern die Farbstoff liefernden Verbindungen. Die Oxydationsproducte sind scheinbar leichter löslich in Wasser als die ursprünglichen Substanzen, sind aber gar nicht oder nur sehr wenig flüchtig. Ein Metallgehalt konnte in allen aus Glas destillirten Proben, die sich zum Theil sehr stark färbten, nicht nachgewiesen werden. — Die durch Destillation aus einem Colonnenapparate gereinigte Rohsäure wird am besten durch wiederholte Krystallisation und nachfolgende Rectification der Krystalle gereinigt. Kann man die farbstoffhaltigen Mutterlaugen nicht wieder in den Betrieb zurücknehmen oder preiswerth als „100procentige flüssige Carbolsäure“ verwerthen, so wird man sie am besten nochmals mit Oxydationsmitteln und verdünnter Schwefelsäure behandeln. Für minder wichtige Fälle genügt es, dem Retorteninhalte etwas Mennige mit ein wenig Natriumbicarbonat, oder etwas fein gepulvertes Baryumsuperoxyd vor der Destillation zuzusetzen.

Die lästige Eigenschaft der Carbolsäure, sich unter dem Einflusse des Lichtes und gewisser Agentien roth zu färben, ist der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, ohne daß indessen diese Eigenthümlichkeit bis heute völlig klargestellt worden wäre. H. Hager[1]) hat durch Versuche festgestellt, daß die Gegenwart von Ammoniak, bezw. Ammoniumnitrit, die Färbung verursacht, und glaubt, daß dieselben beim Einfüllen der Säure aus der Luft aufgenommen werden; selbst Spuren dieser Verbindungen sollen schon genügen. Yvon[2]) will als das färbende Princip die Gegenwart von Rosolsäure erkannt haben, welche mit Ammoniak allerdings ein rothes Salz bildet. Andere Autoren erblicken die Ursache der Rothfärbung in der Gegenwart gewisser Metallverbindungen im fertigen Producte. So fanden Sicha[3]), daß Spuren von Kupfer, Meyke[4]) der Bleigehalt der Aufbewahrungsgefäße und Fahlbusch[5]) die Anwesenheit von Eisen die Färbung verursacht. Kreusel[6]) hat darauf hin den Einfluß verschiedener Metalle untersucht und gefunden, daß die Roth-

[1]) Pharm. Centralbl. 1880, S. 77; 1883, S. 447; Wagner's Jahresber. 1880, S. 450; 1883, S. 447. — [2]) Pharm. Journ. and Transact. 1882, p. 1051; Wagner's Jahresber. 1882, S. 519. — [3]) Chem. Centralbl. 1892, S. 486; Wagner's Jahresber. 1882, S. 519. — [4]) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 22, 427. — [5]) Pharm. Centralbl. 1885, S. 6; Wagner's Jahresber. 1885, S. 471. — [6]) Pharm. Post 1886, S. 1; Wagner's Jahresber. 1886, S. 451; Chem. Ind. 1886, S. 84.

färbung hauptsächlich durch einen Gehalt an Kupfer veranlaßt wird, daß dagegen Silber, Blei oder Zink weniger, und Zinn gar keinen Einfluß auf diesen Vorgang haben. Er isolirte das färbende Princip und fand, daß es sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe löst, daher keine Rosolsäure sein könne, welche in Schwefelsäure mit gelblicher Farbe löslich ist. E. Schmidt[1]) beobachtete beim längeren Stehen ammoniakalischer Phenollösungen das Auftreten einer blauen Färbung, welche durch Säuren in roth umgewandelt wird, doch hat dieser Vorgang offenbar mit der Erscheinung des Rothwerdens der Carbolsäure nichts zu thun.

Nach Versuchen von Mylius[2]) wird die Röthung von Carbolsäure nicht durch Zinkoxyd, sondern durch eine Spur Ammoniak oder Kaliumcarbonat hervorgerufen. Der Zusatz von Salzsäure bis zur deutlichen Lackmusreaction verhindert das Rothwerden der Carbolsäure selbst in Flaschen, in denen sie sich früher geröthet hatte. Diese Erklärung paßt jedoch nicht auf alle Fälle, denn es giebt Carbolsäure, welche in allen Fällen roth wird.

G. Kraemer[3]) glaubt die Ursache der Röthung in der Anwesenheit gewisser aldehydartiger Verbindungen suchen zu sollen und nach ihm und Spilker[4]) ist auch das Inden zu der Classe der färbenden Verbindungen zu zählen. Die gleiche Wirkung schreibt A. Bidet[5]) der Gegenwart der Thiophene zu und in der That hat diese Erklärung etwas einleuchtendes, wenn man sich der Farbenreactionen erinnert, welche diese Körpergruppe mit gewissen Substanzen liefert. Den Einfluß des Thiophens auf das Verhalten im Lichte wies Bidet an Benzol, Anilin und Carbolsäure nach und letztere verändert ihre Farbe am Lichte nicht, wenn sie thiophenfrei ist. Thiophenfreies Anilin und Toluidin nehmen beim Stehen am Lichte nicht die bekannte dunkelrothbraune, sondern eine schwach gelbe Färbung an, wahrscheinlich von Spuren von Amidothiophen herrührend; dagegen färben sich dieselben, wenn thiophenhaltig, rasch in bekannter Weise unter Verminderung des Volumens der umgebenden Luft. Die Erscheinung beruht daher auf einer Oxydation bei gleichzeitiger Anwesenheit von Licht.

Die Anschauungen von Kraemer und Spilker, sowie Bidet, werden auch nicht beeinflußt durch die Versuche von Schneider[6]), welcher gewöhnliche reinste Theercarbolsäure und solche, die auf synthetischem Wege erhalten worden war, auf ihr Verhalten gegen Metalle und andere Stoffe untersuchte, und fand, daß auch die synthetische Carbolsäure die gleichen Erscheinungen, wenn auch in geringerem Grade, zeigt.

Später suchte Fabini[7]) dem färbenden Principe der Carbolsäure beizukommen und dasselbe in größerem Maßstabe darzustellen. Er fand, daß sich der Körper in besonders reichlichem Maße bildet durch Einwirkung von Kupfersulfat auf Ammonphenylat. Bezüglich der Reindarstellung des Körpers muß

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 727; Jahresber. f. Chem. 1865, S. 523. — [2]) Pharm. Centralh. 1887, S. 72. — [3]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 849; Zeitschr. f. d. chem. Ind. 1887, S. 222. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, S. 561. — [5]) Monit. scient. 1889, p. 487. — [6]) Pharm. Centralh. 1890, S. 68. — [7]) Chem.-techn. Centr.-Anz. 1891, S. 31; Chem. Ind. 1892, S. 148.

auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Nach den Untersuchungen Fabini's ist das rothfärbende Princip der Carbolsäure ein schwarzer, leichter, geruch- und geschmackloser, resinoïder Körper, den er „Phenerythren" nennt. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich mit gelbem Dampf und sublimirt unter Verbreitung eines eigenthümlichen, ranzig-aromatischen Geruches zu einem rosarothen, festen Anflug, der unter dem Mikroskope wie Tröpfchen aussieht und mit concentrirter Schwefelsäure die charakteristische Blaufärbung giebt. Der Körper ist aschenfrei, somit auch nicht an Metall gebunden.

Die Entstehung des Phenerythrens in der Carbolsäure des Handels erklärt sich Fabini so, daß das durch Absorption aus der Luft aufgenommene Ammoniak Ammonphenylat bildet, welches sich mit den verschiedenen Metalloxyden zunächst in Metallphenylate umsetzt, die dann durch entstehendes Wasserstoffsuperoxyd zu Farbstoff und Metall zerlegt werden.

Um die färbende Kraft des Phenerythrens zu bestimmen, hat Fabini einige Versuche angestellt, welche ergaben, daß 1 kg reinster, farbloser Carbolsäure durch Zusatz von 0,004 g jenen Farbton annahm, den man als „röthlich" bezeichnet. Dunkelrothe Färbungen resultirten aus einem Verhältniß von 1 : 12000 und 1 : 10000.

Angeregt durch die Arbeit von Fabini stellten auch Kohn und Fryer[1]) ausführliche Untersuchungen in gleicher Richtung an. Sie zogen nicht allein reinstes, absolutes Phenol des Handels, das sie durch 15 malige Redestillation noch besonders gereinigt hatten, sondern auch synthetisches Phenol und solches aus der Salicylsäure des Gaultheriaöles hergestelltes in den Kreis ihrer Versuche und fanden, daß alle drei die gleichen Erscheinungen zeigen; daraus geht zunächst hervor, daß man auch das absolute Phenol des Handels schon als rein ansehen darf, sowie daß die Färbung durch eine Oxydation des reinen Phenols hervorgerufen wird. Im Gegensatze zu Fabini fanden diese Autoren, daß alle Phenole sich mit reinem Wasserstoffsuperoxyd, ohne die Anwesenheit von Metallverbindungen, färben, daß aber deren Gegenwart die Reaction beschleunigt. Concentrirtes Ammoniak giebt eine blaue, verdünntes Ammoniak, Kalilauge, Wasserstoffsuperoxyd eine rothe Färbung; das Licht hat dabei nur eine beschleunigende Wirkung. Ganz trockene Luft wirkt nicht auf Phenol ein, ebenso wenig Wasser bei gänzlicher Abwesenheit von Luft; aber Feuchtigkeit bei Gegenwart von Luft röthet das Phenol selbst im Dunkeln und rascher noch im Lichte.

Richardson[2]), welcher die Versuche von Kohn und Fryer wiederholt hat, fand, daß unter allen Umständen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, wenn Phenol mit feuchter Luft zusammenkommt und daß dieses das Oxydationsmittel bildet, welches die Carbolsäure beim Aufbewahren röthet. Hinter dunkelrothem Glase entsteht (wie schon Kohn beobachtet hatte) keine Färbung, aber auch kein Wasserstoffsuperoxyd.

Sonach nützt es auch nichts, dem unerreichbaren Ziele eines sich absolut nicht röthenden Phenols technisch nachzustreben. Gutes Trocknen und Freihalten von metallischen Bestandtheilen werden die Röthung aufhalten, aber

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 107. — [2]) Ibid. 1893, p. 415.

ein Zusatz von oxydirenden Substanzen bei der Destillation nützt nichts, denn es ist nicht richtig, daß dadurch gewisse Verunreinigungen in eine fixe Oxydationsstufe übergeführt werden und das Destillat dann farblos bleibt. Auch das reinste Phenol wird durch Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit sich röthen; der rothe Farbstoff aber ist sicher ganz unschädlich in medicinischer Beziehung.

Auch W. Hankó[1]) findet, daß das Rothwerden der Carbolsäure ein Oxydationsvorgang ist, welcher durch die Anwesenheit von Metallen (namentlich Kupfer) und Ammoniumverbindungen befördert wird. Zinnchlorür verhindert die Färbung (wahrscheinlich, weil es reducirend wirkt). Der Farbstoff ist weniger flüchtig als die Carbolsäure und kann daher durch Destillation entfernt werden. Aus den Löslichkeitsverhältnissen und dem ganzen Verhalten des Körpers geht übrigens hervor, daß der Farbstoff mit Corallin, wofür ihn Manche hielten, nichts gemein hat. Er färbt in einer Verdünnung von 1 : 200 000 Carbolsäure noch deutlich roth.

Wie Hankó gefunden hat, kann man die Färbung der Carbolsäure verhindern, wenn man in die zu seiner Aufnahme bestimmten Flaschen vorher einige Krystalle von Zinnchlorür einstreut und die Flaschen nachher wohlverschlossen aufbewahrt; auch verzinnte Metallgefäße eignen sich sehr gut zur Aufbewahrung derselben. Auf die, die Färbung verhütenden Eigenschaften des Zinnchlorürs hat auch P. W. Hofmann[2]) ein Patent entnommen, das in einer Fällung der Verunreinigungen durch Zinnchlorürlösung besteht.

In allerjüngster Zeit fand J. Walter[3]) die Ursache der Rothfärbung des Phenols im Eisengehalte der Gläser, in welchen es aufbewahrt wird und bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd einleitet. Durch einen dünnen Ueberzug der Gefäßwandung mit Paraffin soll man das Phenol dauernd weiß erhalten können.

S. Demant[4]) verflüssigt roth gewordene Carbolsäure im Wasserbade, versetzt 89 Thle. derselben mit 11 Thln. Weingeist und läßt gefrieren. Wenn der größte Theil der Flüssigkeit zum Erstarren gekommen ist, läßt man die Mutterlauge gut abtropfen und erhält so die Carbolsäure wieder weiß.

Die Darstellung von reinen Kresolen.

Die bei der vollständigen Erschöpfung der destillirten und wiederholt rectificirten Carbolsäure verbleibende Mutterlauge enthält sämmtliche Kresole neben geringen Mengen wirklicher Carbolsäure, die ihr durch Destillation nicht mehr entzogen werden können.

Sie bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkte 182 bis 200° und unangenehmem, deutlich von dem der Carbolsäure verschiedenem Geruche. Bei der geringen Differenz in den Siedepunkten der einzelnen Isomeren:

---

[1]) Mat.-nat. Ber. aus Ungarn 1892; Wagner's Jahresber. 1892, S. 447; Chem.-Ztg. 1895, S. 1143. — [2]) D. R.-P. Nr. 67696, 1892, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 65131; D. R.-P. Nr. 67693, 1892, zweiter Zusatz zu D. R.-P. Nr. 65131. — [3]) Pharm. Journ. 1898, S. 706; Chem.-Ztg. 1899, S. 47. — [4]) Chem.-Ztg. 1887, S. 78.

o-Kresol	. . . .	185 bis 186°
m- „	. . . .	195 „ 200°
p- „	. . . .	198°

ist an eine Trennung derselben durch fractionirende Destillation natürlich nicht zu denken, besonders auch um deswillen, weil das Mischungsverhältniß derselben nicht in allen Fällen das gleiche ist. Ihle[1]) fand darin in überwiegender Menge Ortho- und Parakresol, während das Metakresol nur in untergeordneter Menge vertreten ist. Zum selben Resultate gelangten auch Tiemann und Schotten[2]), wogegen K. E. Schulze[3]) das Theerkresol folgendermaßen zusammengesetzt fand:

m-Kresol	. . . .	etwa 40 Proc.
o- „	. . . .	„ 35 „
p- „	. . . .	„ 25 „

Zusammengenommen bilden also hiernach o- und p-Kresol allerdings die Hauptmenge des Theerkresols, der Hauptbestandtheil dagegen ist das m-Kresol.

Nach M. Gruber[4]) besitzen Kresole verschiedener Herkunft folgende Löslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Temperatur:

Reines o-Kresol	. . . . .	2,50 Vol.-Proc.
„ m- „	. . . . .	0,53 „
„ p- „	. . . . .	1,80 „
Kresolgemisch aus Toluidin	. .	2,20 „
„ „ Theeröl	. .	2,55 „

Nördlinger[5]) giebt folgende Eigenschaften des Theerkresols an:

1. Die Kresole sind löslich in Wasser (etwa 2 bis 3 : 100).
2. Wasser ist löslich in Kresolen (etwa 15 bis 20 : 100).
3. Sie sind löslich in Oelen:
   a) in jedem Verhältniß in Pflanzen-, Thier-, Harz- und Theerölen;
   b) schwerer löslich in Mineralölen.
4. Mineralöle sind leicht löslich in Kresolen (etwa 20 bis 30 : 100).
5. Im Allgemeinen nimmt mit dem Gehalt der Kresole an Theerölen die reciproke Löslichkeit der Kresole und Oele zu, der Kresole und Wasser ab.
6. Im Allgemeinen nimmt mit dem Wassergehalte der Kresole die reciproke Löslichkeit der Kresole und Oele ab.
7. Wasserfreie concentrirte, ölige Kresollösungen sind hygroskopisch und können durch Aufnahme von Wasser schließlich zersetzt werden in wasserhaltiges Kresol mit darauf schwimmender Oelschicht.
8. Aus öligen Kresollösungen kann das Kresol durch viel Wasser ausgezogen werden.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 14, 451. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 768. — [3]) Ibid. 20, 410. — [4]) Arch. f. Hyg. 17, 618; Wagner-Fischer's Jahresber. 1893, S. 539. — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 166.

9. Aus wässerigen Kresollösungen kann das Kresol durch Ausschütteln mit Oelen ausgezogen werden u. s. f.

Diese Eigenschaften sind wichtig für die später zu besprechende, hauptsächlichste Anwendung der Kresole, nämlich derjenigen zu Desinfectionszwecken, wozu sich das Gemisch aus Theeröl (Trikresol) nach Hammer[1]) viel besser eignet, als reine Carbolsäure, da es in gleichprocentiger Lösung eine vier- bis zehnmal so starke bactericide Wirkung besitzt als jene. Aehnliches fanden auch Deplanque[2]), Gruber[3]) und Seybold[4]). Bislang wird wohl eine Trennung der drei Isomeren in Theerdestillationen nirgends vorgenommen; bei der zunehmenden Bedeutung aber, welche die daraus herzustellenden Oxycarbonsäuren (Kresotinsäuren, die Homologen der Salicylsäure) gewinnen, dürfte dieser Fall über kurz oder lang doch eintreten und wir stellen hierunter zusammen, was bisherige Forschungen ergeben haben.

Das erste, technisch durchführbare Verfahren verdanken wir, wie bereits erwähnt, Riehm. Sein inzwischen erloschenes Patent (D. R.-P. Nr. 53 307, 1889) beruht auf der Herstellung der Baryumphenolate, bezw. der verschiedenen Löslichkeit derselben in Wasser und wird wie folgt ausgeführt:

Das zuvor durch Destillation gereinigte Phenol- und Kresolgemisch wird in der Wärme mit so viel Wasser und Barythydrat behandelt, als zur Lösung, resp. Neutralisation, der Phenole erforderlich ist. Die Phenole gehen in Lösung und können von sich ausscheidenden Verunreinigungen durch Decantiren, Filtriren und Abblasen mit Dampf getrennt werden. Die Löslichkeit der verschiedenen Barytsalze in kochendem Wasser ist nun folgende: Phenolbaryum löst sich in 40 Proc., Orthokresolbaryum in 150 Proc. und Parakresolbaryum in 325 Proc. seines Gewichtes an Wasser von 100°. Das im kochenden Wasser sehr leicht lösliche Metakresolbaryum wird schließlich aus der Mutterlauge als nicht krystallisirende, schmierige Masse gewonnen.

Beim Eindampfen der Lösung krystallisiren zunächst die Baryumsalze des Phenols, des Ortho- und Parakresols aus, während das Metakresolbaryum in der Mutterlauge zurückbleibt. Die Krystallmasse wird durch Pressen oder Schleudern von anhängender Mutterlauge befreit und umkrystallisirt wie folgt: Zu der pulverisirten Krystallmasse fügt man zunächst halb so viel Wasser, als man dem Gewichte nach Phenolsalz darin vermuthet, erhitzt siedend und filtrirt heiß. Das Filtrat enthält der Hauptmenge nach Phenolbaryum, der verbleibende Rückstand wird in gleicher Weise mit dem $1^1/_2$fachen der vermutheten Menge Orthokresolsalz in Wasser behandelt, wobei letzteres in Lösung geht. Die jetzt zurückbleibende Krystallmasse wird mit dem $3^1/_2$fachen Gewichte siedend heißen Wassers ausgezogen und liefert im Filtrate das Parakresolbaryum. Durch Umkrystallisiren können die einzelnen Fractionen weiter gereinigt, und schließlich die reinen Phenole aus den Lösungen durch Salzsäure ausgefällt werden.

Man kann das Verfahren auch dahin abändern, daß man successive eine

---

[1]) Arch. f. Hyg. 12, 359. — [2]) Bull. thérap. d. Arch. de Pharm. 1888, p. 453. — [3]) Jahresber. üb. die Fortschr. d. Pharmakognoscie 1893, S. 389. — [4]) Chem.-Ztg. 1899, S. 35.

partielle Fällung der Phenolkörper mit heißer Barytlösung vornimmt. Hierbei wird zuerst das Phenol, dann das Orthokresol und endlich das Parakresol in Form des Baryumsalzes ausgeschieden, während das Salz des Metakresols in Lösung bleibt.

Ein anderes Verfahren der Trennung der isomeren Kresole ist von Lederer[1]) angegeben worden. Dasselbe basirt auf der verschiedenen Löslichkeit der Kresoxacetsäuren in Benzol, sowie der kresoxacetsauren Natronsalze in Wasser und wird wie folgt ausgeführt: 10 Thle. Rohkresol werden mit 9 Thln. Chloressigsäure und 33 Thln. Natronlauge (25procentige) etwa 12 Stunden auf 100 bis 120° erwärmt. Die Reactionsmasse erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, aus welchem durch Abpressen o-kresoxacetsaures Natron, verunreinigt mit geringen Mengen nicht in Reaction getretener Kresole, als Lauge abgeschieden wird. Durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln oder Abtreiben mit Dampf können diese aus der Lösung entfernt werden. Der ausgepreßte Krystallkuchen wird nunmehr mit warmem Wasser ausgelaugt, wodurch m-kresoxacetsaures Natron in Lösung gebracht wird, während das p-kresoxacetsaure Salz zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser von den letzten Resten des Metasalzes befreit wird.

Die Reactionsmasse kann auch nach der Entfernung der unveränderten Kresole mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt werden. Das rohe Kresoxacetsäuregemisch wird dann zunächst mit wenig warmem Benzol ausgezogen, wodurch ihm die Metakresoxacetsäure entzogen wird. Der Rückstand wird mit etwa der vierfachen Menge Benzol versetzt und zum Kochen erhitzt; nach dem Filtriren hat man im Filtrate die Parakresoxacetsäure, während die Orthoverbindung, als in kochendem Benzol sehr wenig löslich, zurückbleibt. Aus den gereinigten Säuren kann auf bekannte Weise der Acetylrest abgespalten werden.

Eine Trennung der drei Kresole gelingt auch, wenn auch auf umständlichem Wege, mit Hülfe der sulfonsauren Kaliumsalze auf dem Wege fractionirter Sättigung und Krystallisation.

Nach einem neuerlichen Patente der Chemischen Werke, vormals Dr. H. Byk[2]) haben gewisse Phenole die Eigenschaft, mit Chlorcalcium und einer Reihe von anderen anorganischen und organischen Substanzen, wie Chlorlithium, Chlorstrontium, ameisensaurem Natron, essigsaurem Natron, Kali und Blei, den bernsteinsauren, benzoesauren und salicylsauren Alkalisalzen, benzolsulfosaurem und xanthogensaurem Natron moleculare Verbindungen einzugehen, die zur Trennung der Phenole dienen können. In diesen Verbindungen übernehmen die Phenole die Rolle des Krystallwassers; sie müssen daher in entwässertem Zustande bei Abwesenheit von Feuchtigkeit mit den Phenolen zusammengebracht werden. Die Abscheidung der reinen Phenole aus diesen Verbindungen erfolgt durch Lösen in Wasser und Abtreiben mit Dampf oder Ausäthern. Beispielsweise werden 100 Thle. Trikresol mit 75 Thln. ge-

[1]) D. R.-P. Nr. 79514; Wagner's Jahresber. 1895, S. 601. — [2]) D. R.-P. Nr. 100418; Chem.-Ztg. 1899, S. 8.

schmolzenem, essigsaurem Natron innig verrieben, die theilweise erstarrte Masse mit Petroläther gewaschen, abgesaugt und sorgfältig nachgewaschen. Das trockene Salz giebt nach dem Zersetzen mit Wasser ein Oel, welches nach der Destillation sofort erstarrt.

Ausbringen an reinen Producten aus Roh-Carbolsäure.

Folgende Tabelle ist zusammengestellt aus Angaben in Muspratt-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., 6, 1184:

Herkunft des Theers	Natur des Rohöles, das mit Natronlauge behandelt und mit Schwefelsäure zersetzt wurde	Siedepunkt von 186 bis 203° Reines Product Proc.	Hiervon krystallisirte Carbolsäure Proc.	Flüssige Carbol- u. Kresylsäure Proc.
Süddeutschland	Leichtöl	34,7	13,1	21,6
„	Schweröl	44,8	—	44,8
Sachsen	Leichtöl	33,1	13,9	19,2
Sachsen, Rheinland und Wien . .	?	30,4	6,0	24,4
Diverse	Leichtöl	43,7	29,8	13,9
Süddeutschland und Sachsen . .	„	41	28	13

Der beträchtliche Abgang beim Raffiniren von Rohkreosot (der rohen Carbolsäure) erklärt sich aus dem Gehalte an Brandharzen, neutralen beigemengten Kohlenwasserstoffen (namentlich Naphtalin), über 203° siedenden Theersäuren und Arbeitsverlust.

Nach Wurtz[1]) ist in verschiedenen Theeren folgende Menge von Phenol enthalten (wobei wohl nicht nur wirkliches Phenol, C_6H_6O, sondern alle „Theersäuren" gemeint sind):

Theer von Wigan Cannel Coal	14	Proc.
„ „ Staffordshire-Steinkohle	9	„
„ „ Newcastler Steinkohle	5	„
„ „ Boghead	5	„
„ „ gewissen Torfarten . . .	15 bis 20	„

Nach Häussermann[2]) liefern deutsche Theere durchschnittlich 5 bis 6 Proc. Phenol. Dies bedeutet wohl auch alle Phenole zusammen; von reiner Carbolsäure dürfte man kaum jemals mehr als 2 Proc. vom Theer bekommen.

Watson Smith theilt uns folgende Analysen (nach Lowe's Methode,

[1]) Dict. de Chimie II, p. 820. — [2]) Ind. der Theerfarbstoffe, S. 17.

S. 550) von roher Carbolsäure aus Theer von Manchester und Blackburn, beide von Wigan-Cannelkohle stammend, mit:

	Blackburn	Manchester	Manchester
Wasser (Volumprocent)	12	13	15
Erstes (wegzuwerfendes) Oel bis 185° siedend .	11	11	10
Carbolsäure unter 190° übergehend	48	45	45
„ „ 195 bis 196° übergehend . .	13½	17½	17½
Erstarrungspunkt dieser 61½ bis 62½ Proc. .	15° C.	18° C.	16½° C.

Nach demselben bekommt man aus je 1000 Gall. Leichtöl oder Carbolöl von Manchestertheer etwa 50 Gall. rohe Carbolsäure.

Nach Jul. Rütgers[1]) stellt sich die Ausbeute in dessen Fabriken folgendermaßen:

Krystallisirte Carbolsäure . . . . . 0,2 Proc.
Kresole ꝛc. . . . . 0,3 „

Süddeutsche Theere liefern nach Stohmann[2]) folgendes Ergebniß:

Krystallisirte Carbolsäure . . . . . 0,33 Proc.
Flüssige Carbolsäure, wenig Kresol enthaltend 0,48 „
Kresol (mit wenig Phenol aus Kreosotöl) . . 3,20 „

Aus Theeren gleicher Herkunft erzielte Köhler[3]):

Krystallisirte Carbolsäure (Schmelzpunkt 38°) 0,3 Proc.
Kresylsäure . . . . . 0,5 „

Norddeutsche Theere ergeben nach Kraemer[4]):

Phenol . . . . . 0,35 bis 0,50 Proc.
Kresol . . . . . 0,60 „ 1,20 „

Diese Zahlen ändern sich natürlich mit der Art der Abnahme der Oele bei der ersten Destillation des Theers, bezw. auch nach deren Mengenverhältnissen, da das Kreosotöl bei den letzteren Angaben nicht berücksichtigt ist.

Das Ausbringen von Phenolen aus Steinkohlentheer ist auch in den allgemeinen Angaben S. 388, und das aus Hochofen- und Kokstheer ꝛc. S. 106 erwähnt worden.

Analyse der Carbolsäure.

Carbolsäure kommt im Handel in verschiedenen Qualitäten vor, als rohe Carbolsäure (oft mit einer Bezeichnung ihres Procentgehaltes), als

[1]) Chem. Ind. 1879, S. 282; Wagner's Jahresber. 1879, S. 1001. — [2]) Muspratt-Stohmann, Chemie, 3. Aufl., 6, 1184. — [3]) Carbolsäure und Carbolsäurepräparate, S. 97. — [4]) Ueber den Steinkohlentheer, Journ. f. Gasbel. 1887.

krystallisirte Carbolsäure von verschiedenem Grade der Reinheit und als flüssige Carbolsäure. Letztere enthält meist die höheren Homologen: Kresole (Kresylsäure), Phlorol ꝛc.; aber zuweilen wird für medicinische Zwecke „verflüssigte Carbolsäure" (Acidum carbolicum liquefactum) verkauft, welche aus 90 Thln. reinem Phenol und 10 Thln. Wasser oder Alkohol besteht.

Untersuchung von roher Carbolsäure.

Die Eigenschaften der rohen Carbolsäure sind S. 191 u. ff. erwähnt worden. Man kann ihren Gehalt an Phenolen annähernd bestimmen, wenn man sie in einer graduirten Röhre nach und nach mit dem doppelten Volum 9procentiger Natronlauge versetzt und schüttelt. [Hager[1]) empfiehlt weingeistige Kalilauge; nach Allen ist das hier beschriebene Verfahren besser.] Das Volum der neutralen Oele kann dann abgelesen werden; sie sind immer schwerer als die wässerige Schicht. Es ist, wie Hager zuerst vorschlug, zweckmäßig, dann noch ein dem der rohen Carbolsäure gleiches Volumen Ligroin zuzusetzen, wodurch die Abscheidung der wässerigen von der öligen Schicht schärfer wird; natürlich rechnet man das Ligroin von den Theerölen ab. Von irgend welcher Genauigkeit kann bei allen ähnlichen Proben schon darum nicht die Rede sein, weil die Natronlauge (besonders etwas concentrirte) auch indifferente Oele und Naphtalin auflöst. Zur Controle der Ablesung der Neutralöle kann man wie folgt verfahren. Man sättigt in einem eingetheilten Rohre eine abgemessene Menge der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und liest das Volum der abgeschiedenen Phenole ab. Beckurts[2]) nimmt an, daß die Phenole etwa eben so viel Wasser auflösen, als das Wasser Phenole aufnimmt und zieht sogar für rohe Carbolsäure diese Probe der von Koppeschaar (s. u.) gegebenen vor.

Folgendes Verfahren zur annähernden Analyse von roher Carbolsäure rührt von C. Lowe her und wird von den englischen Fabriken stets zu deren Werthbestimmung resp. des Gehaltes an krystallisirbarer Carbolsäure benutzt. Das specifische Gewicht der Säure soll zwischen 1,055 und 1,070 betragen. Man destillirt 1000 Grains (= 200 ccm) des Musters aus einer Retorte ohne besonderes Kühlrohr und fängt das Destillat in graduirten Röhren auf. Zuerst kommt Wasser, dann ein Oel. Wenn von diesem (abgesehen vom Wasser) 100 Grains (20 ccm) übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, liest das Volum des Wassers ab und notirt, ob das Oel auf dem Wasser schwimmt oder umgekehrt. Im ersteren Falle ist es leichtes Theeröl; im zweiten (wünschbareren) Falle kann man es als eine Mischung von Wasser und Carbolsäure mit 50 Proc. der letzteren ansehen. Die nächste Fraction des Destillates fängt man auf, bis ihr Volum 625 Grains (= 125 ccm) ausmacht; in der Retorte bleiben dann nur noch Kresol und noch höhere Homologe desselben. Diese 125 ccm, welche bis 198° übergehen sollten, enthalten krystallisirbare Carbolsäure und Kresol in verschiedenen Verhältnissen. Um

[1]) Wagner's Jahresber. 1872, S. 675. — [2]) Arch. d. Pharm. 1886, 24, 572.

dies approximativ festzustellen, bestimmt man den Erstarrungspunkt, welcher zwischen 15,5 und 24° C. liegen sollte und stellt nun eine Mischung von reinem Phenol und Kresol in solchen Verhältnissen dar, daß sie den gleichen Erstarrungspunkt besitzt. Man kann auch gleich eine Serie Musterproben anfertigen und mit diesen vergleichen. Der Erstarrungspunkt ist leichter festzustellen, wenn man ein Kryställchen Carbolsäure hineinwirft; oder man läßt das Muster erstarren und bestimmt seinen Schmelzpunkt. Sollte durch ein Uebermaß von Kresylsäure das Erstarren ganz verhindert werden, so muß man noch einmal fractioniren, wobei man nur bis 190° geht.

Die auf S. 201 erwähnten, von Lunge und Zschokke gemachten Bestimmungen über die Schmelzpunkte der Mischungen von reinem Phenol und reinem Parakresol sind leider hier nicht direct zu verwenden, da die „Kresylsäure" alle drei isomeren Kresole enthält. Deshalb kann auch Lowe's Methode nur eine ungefähre Annäherung ergeben.

Hierher gehören auch die im vorigen Capitel (S. 506 u. ff) erwähnten Methoden von Tidy und Abel zur Bestimmung der Theersäuren im Kreosotöle.

Nach freundlicher Mittheilung von Dr. C. Weyl in Mannheim benutzt man zur Feststellung des Gehaltes an Phenolen in ölhaltiger, roher Säure, wie sie zu Imprägnirungs- und Desinfectionszwecken benutzt wird, meist eine Natronlauge von 30 bis 33° B. (= 1,263 bis 1,297). Stärkere Lauge zieht zugleich solche Körper aus, deren Natronverbindung in dem Laugengemisch unlöslich ist und sich als schwere Schicht zwischen dem ausgezogenen Oele und der Carbolsäure-Natronlauge ausscheidet. Diese (nicht näher untersuchten) Körper gehören zu den schwersten Bestandtheilen des Theeröles.

Watson Smith macht hierüber noch folgende Angaben. Kresol hält weniger Hydratwasser als Phenol zurück; daher giebt eine bessere, wenig kresolhaltige, rohe Carbolsäure mehr Wasser ab, als eine schlechtere; bei ersterer kommen bis 16 Proc. Wasser vor.

O. Bach [1]) bestimmt Wasser und Phenol in derselben Probe von roher Carbolsäure. 50 ccm derselben werden in einer Retorte destillirt, bis sich in dem Kühlrohre feste Kohlenwasserstoffe zu verdichten anfangen. Das Destillat wird in eine weite Bürette aufgenommen, welche 100 ccm in $^1/_5$ eingetheilt hält, und an deren unteres Ende ein Glashahn angeschmolzen ist. In diese hat man vorher etwa 25 ccm gesättigte Kochsalzlösung gegeben und das Volum genau abgelesen. Wenn die Carbolsäure frei von Wasser ist, so scheidet sich das destillirte Oel ganz klar von der Salzlösung; aber wenn es wässerig ist, so bildet das Oel mit dem Wasser und der Salzlösung eine Art Emulsion; durch Schütteln trennen sich jedoch beide Schichten klar von einander. Der Zuwachs des Volumens der Salzlösung giebt indirect die in dem Rohphenol enthaltene Wassermenge an. Ehe man das Phenol bestimmt, entfernt man die Salzlösung durch den Glashahn, füllt die Bürette bis zum Nullpunkte mit Natronlauge vom specif. Gew. 1,26, verkorkt sie, schüttelt gut um und läßt ab-

[1]) Chem.-Ztg. 1882, S. 989.

setzen. Wenn die Bürette ganz rein und namentlich frei von Fett war, so wird sich das Oel nach einer halben Stunde vollständig abgeschieden haben, und sein Stand kann nun abgelesen werden. Der Unterschied von dem früher abgelesenen Volum giebt sofort den Betrag von Phenolen an.

Toth[1]) schüttelt 20 ccm rohe Carbolsäure mit 20 ccm Kalilauge vom specif. Gew. 1,25 bis 1,30, läßt eine halbe Stunde stehen und verdünnt mit Wasser auf 250 ccm, worauf die theerigen Bestandtheile der rohen Säure sich abscheiden und durch Filtration entfernt werden. Der Rückstand wird mit lauwarmem Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaction aufgehört hat; das Filtrat und alle Waschwässer werden gesammelt und auf drei Liter verdünnt. Von dieser Lösung werden 50 ccm herausgenommen und hierzu 150 ccm von Koppeschaar's Bromlösung (s. u.) und 5 ccm concentrirte Salzsäure gesetzt. Die Mischung wird 20 Minuten lang hin und wieder aufgeschüttelt, 10 ccm Jodkaliumlösung zugesetzt und nach höchstens fünf Minuten langem Stehen Stärkelösung zugesetzt und das freie Jod, wie unten zu beschreiben, mit Natriumthiosulfat titrirt.

Diese Methode kann indessen nur ein unzulängliches Resultat ergeben, weil die rohen Carbolsäuren des Handels nur wenig wirkliches Phenol, aber viel Kresole enthalten, worauf bereits Kleinert[2]) aufmerksam gemacht hat, und die letzteren viel weniger Brom binden, als das Phenol selbst. Beim Umrechnen der gefundenen Bromzahl auf Phenole muß daher der Gehalt an letzterem viel zu niedrig gefunden werden. Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, modificiren Stockmeier und Thurnauer[3]) die Toth'sche Methode, welche selbst eine für die rohen Carbolsäuren umgearbeitete Modification der Methode von Koppeschaar ist, dahin, daß das lästige Auswaschen der öligen Rückstände überflüssig wird und sich die Bestimmung bequem in einer halben Stunde ausführen läßt. Sie lösen bei roher 60 procentiger Carbolsäure 1,5 bis 2,0 g, bei 100 procentiger 1,0 g in einem kleinen Kölbchen im dreifachen Volum 30 procentiger Kalilauge durch fünf bis zehn Minuten langes Schütteln, verdünnen hierauf auf ein Liter, wodurch sich die Kohlenwasserstoffe sehr gut in fester oder flüssiger Form am Boden oder der Oberfläche ausscheiden. Von der wässerigen Flüssigkeit werden dann etwas über 100 ccm filtrirt und je 50 ccm des wasserhellen Filtrates im Stöpselgläschen mit 100 ccm Bromlösung (2,517 g Natriumbromat und 9 bis 10 g Natriumbromid im Liter) und 5 ccm rauchender Salzsäure versetzt; nach zehn Minuten langem Stehen werden dann 15 ccm 12,5 procentige Jodkaliumlösung hinzugefügt und mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (12 bis 13 g im Liter) titrirt. Am Schlusse der Titration empfiehlt es sich, neben der Stärkelösung einige Tropfen reines Chloroform zuzugeben, weil sonst die sich ausscheidenden Tribromphenole sich zusammenballen, und leicht etwas Jod einschließen. Die Gegenwart der Anilin- und Pyridinbasen hat auf die Resultate dieser Methode nur wenig Einfluß.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 160. — [2]) Ibid. 1884, S. 1; Chem.-Ztg. 1884, S. 91. — [3]) Chem.-Ztg. 1893, S. 119 u. 131.

Um über die Natur des Phenols sicheren Aufschluß zu erhalten, extrahiren Stockmeier und Thurnauer dasselbe durch anhaltendes Schütteln mit Kalilauge, entziehen der alkalischen Lösung durch Aether alle Kohlenwasserstoffe, fällen die Phenole aus der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und treiben dieselben aus der sauren Lösung durch directen Dampf vollständig ab. Das Destillat übersättigen sie mit Kochsalz und ziehen die Phenole durch Schütteln mit Aether aus. Nach dem Verjagen des Aethers hat man die reinen Phenole, welche jetzt der fractionirten Destillation unterworfen werden. Man macht dabei folgende Fractionen:

I. . . . . 198 bis 202°
II. . . . . 202 „ 240°
III. . . . . über 240°

und bestimmt jede bromtitrimetrisch. Fraction I. ist nahezu reines Kresolgemisch, Fraction II. ein Gemisch von Kresolen mit höheren Homologen und Fraction III. besteht aus höheren Homologen. Enthält das Gemisch noch Carbolsäure, so wird man natürlich noch eine weitere Fraction erhalten. Da nun 100 g Phenol 510,63, 100 g Kresol 444,44 g Brom beanspruchen, so findet man den wahren Gehalt an „Carbolölen", wenn man die durch Titration erhaltenen Bromwerthe für die Kresolfraction (I.) mit dem Factor $\frac{510,63}{444,44}$, die der II. und III. Fraction mit dem Factor $\frac{510,63}{x}$ multiplicirt, worin x die gefundene auf 100 g Phenol berechnete Bromzahl bedeutet. Vergl. jedoch auch die Angaben von Ditz und Cedivoda, S. 564 ff.

Fünf Proben roher Carbolsäure des Handels ergaben nach den verschiedenen Methoden folgende Resultate:

Nr.	Procentgehalt nach Angabe des Lieferanten	Befund nach der Methode der Pharmakopoe	Befund nach der Methode von Toth	Befund nach Stockmeyer's und Thurnauer's Destillationsmethode
1	60	55 Proc.	42,31 Proc.	48,61 Proc.
2	100	100 „	74,94 „	86,09 „
3	60	55 „	42,09 „	50,05 „
4	60	60 „	42,4 „	58,41 „
5	60	55 „	23,48 „	33,46 „

Baubel[1]) macht darauf aufmerksam, daß das p-Kresol nach seinen Untersuchungen nicht drei, sondern nur zwei Atome Brom aufnehme und daher die auf diesem Wege erhaltenen Resultate unrichtig seien; aber Stockmeier und Thurnauer[2]) behaupten, daß diese Beobachtung die Richtigkeit ihrer

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 48, 74. — [2]) Chem.-Ztg. 1893, S. 414.

Resultate nicht beeinflusse und höchstens beweise, daß die von ihnen untersuchte rohe Carbolsäure kein, oder nur Spuren von p-Kresol enthalten habe. Aber auch Ditz und Cedivoda (s. S. 564) erklären das Verfahren der Genannten als im Principe unrichtig.

Den Procentgehalt von Wasser im Phenol kann man nach Vulpius[1]) annähernd durch Zusatz von Olivenöl bestimmen. Wasserfreie oder sehr wenig Wasser enthaltende Carbolsäure läßt sich mit ihrem vielfachen Volum davon mischen, ohne trüb zu werden. Je mehr Wasser sie enthält, desto weniger Oel nimmt sie ohne Trübung auf. 4 Vol. rohe Carbolsäure, welche nicht über 10 Proc. Wasser enthält, geben eine klare Mischung, wenn sie mit 4 Thln. Olivenöl gut aufgeschüttelt werden; ein fünftes Volum Oel verursacht starke Trübung. Einfacher und zuverlässiger ist jedenfalls die Destillation.

Casthelaz[2]) giebt folgende Notizen über die Untersuchung von roher und unreiner (flüssiger) Carbolsäure:

„Rohe Carbolsäure" ist eine schwarzbraune oder schwarze Flüssigkeit, welche Phenole, Kresol, verseifbare Oele, nicht verseifbare Oele, Naphtalin, Wasser und Schwefelammonium enthält. Der Procentgehalt an krystallisirbarem Phenol wird nach Lowe's Methode (S. 550) bestimmt; „rohe 60procentige Carbolsäure" bedeutet eine Säure, in der Lowe's Methode 60 Proc. wirkliches Phenol anzeigt. (Dies gilt aber wohl kaum für Handelswaare im Allgemeinen, sondern nur speciell für solche, welche auf krystallisirte Carbolsäure verarbeitet werden soll!) — „Flüssige Carbolsäure" (nicht zu verwechseln mit verflüssigter reiner Säure) von 100—95—50 Proc. bedeutet einen Artikel, welcher den genannten Procentgehalt an Kresol enthält, denn diese Säuren enthalten nur Spuren von krystallisirbarem Phenol. Sie haben einen mehr oder minder unangenehmen Geruch, herrührend von Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder organischen Basen. Diese Schwefelverbindungen entdeckt man leicht durch Schütteln mit Wasser und Zusatz von basischem Bleiacetat, welches einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringen wird. Die Schwefelverbindungen können durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumbisulfit entfernt werden, welches dabei in Thiosulfat übergeht (Casthelaz's Patent, 1881). Die Tiefe der Farbe des rohen Phenols hängt von der Art des Waschens der rohen Carbolsäure vor dem Umdestilliren ab. Je mehr Basen darin geblieben sind, desto dunkler wird die Säure mit der Zeit. — Die flüssigen Carbolsäuren von 95 und 90 Proc. enthalten 5 oder 10 Proc. Wasser; „50 procentige flüssige Carbolsäure" ist ein Kunstproduct, welches nur in Zeiten der Noth auf dem Markte erscheint. Es sollte 50 Proc. Kresylsäure und verseifbare Oele, 40 Proc. schwere und leichte, nicht verseifbare Oele und 10 Proc. Wasser enthalten; aber es sind in letzter Zeit aus englischen und deutschen Fabriken Producte in den Handel gekommen, welche nicht einmal 30 Proc. verseifbare Oele enthalten.

Statt der gewöhnlichen Probe mit Natronlauge empfiehlt Casthelaz folgende Proben:

---

[1]) Wagner-Fischer's Jahresb. 1884, S. 494. — [2]) Bull. Soc. Chim. 42, 575.

1) Man schüttele 50 ccm der flüssigen Carbolsäure mit 50 ccm Wasser. Das Volum der Carbolsäure sollte fast gleich bleiben; wenn nicht, so enthält sie Alkohol, Glycerin, carbolsaures Natron ꝛc.

2) Man schüttele 50 ccm der flüssigen Carbolsäure mit 50 ccm Schwefelsäure, verdünnt mit 50 Proc. Wasser. Eine etwa eintretende kleine Volumverringerung der Carbolsäure entspricht ihrem Wassergehalte. Wenn die Volumverringerung bedeutend ist, so ist wahrscheinlich carbolsaures Natron vorhanden und die unlösliche obere Schicht zeigt die Menge der Kresylsäure und anderer verseifbarer Producte an.

3) Man mischt 100 ccm flüssige Carbolsäure mit 100 ccm Natronlauge von 1,38, und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Hierdurch werden die unverseifbaren Producte abgeschieden; das Naphtalin schwimmt im festen Zustande obenauf und kann gesammelt und gewogen werden.

4) 100 ccm werden in einer tubulirten Retorte destillirt, wobei das Thermometer bis 1 cm vom Boden reicht. Man notirt 1) das vom Kresol herüberkommende Wasser, 2) das ölige, zwischen 182 und 190° destillirende, wesentlich aus Phenol bestehende Product, 3) den Procentgehalt, der zwischen 290 und 205° übergeht, = Kresol, 4) das in der Retorte Zurückbleibende.

Die Probe der Deutschen Pharmakopoe auf „90procentige rohe Carbolsäure“ ist wie folgt: Man schüttele 9 Vol. Natronlauge von 1,079 bis 1,08 sehr gründlich mit 1 Vol. der rohen Carbolsäure und lasse vollkommen absetzen; der unlösliche Theil, welcher obenauf schwimmt und flüssig oder halbflüssig ist, sollte nicht 10 Vol.-Proc. übersteigen. Das Phenol wird aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgeschieden, und sollte bei einer guten, nicht zu viel Kresol enthaltenden Waare in höchstens 30 Thln. Wasser löslich sein.

Hager probirt Rohphenol von nicht unter 85 Proc., indem er 10 ccm mit 20 ccm Glycerin schüttelt, vorsichtig erwärmt, wieder schüttelt und sechs bis zehn Stunden absetzen läßt. Die untere, hellere Schicht ist eine Lösung der Phenole in Glycerin; die obere, dunklere besteht aus den Verunreinigungen.

Einen Gehalt von Naphtalin in roher Carbolsäure bestimmt J. Muter[1]) durch Schütteln von 50 ccm der Probe mit 200 ccm 10procentiger Natronlauge, wobei das Naphtalin ungelöst bleibt. Es wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, abgepreßt und gewogen. Das Verfahren liefert natürlich nur für den Ausnahmefall zuverlässige Resultate, daß außer dem Naphtalin keine Theeröle, welche einen Theil desselben gelöst halten würden, zugegen sind.

F. Seiler[2]) erhitzt zur Werthbestimmung der rohen Carbolsäure 100 g der Probe mit 100 g Kalkmilch 1 : 5 unter Umrühren eine Stunde lang auf dem Wasserbade, fügt dann 100 ccm Wasser zu und filtrirt nach dem Erkalten. „Sogenannte“ 40- bis 60procentige Waare des Handels ergab ihm so nur 3 bis 5 Proc. Phenole. Es braucht nicht besonders erwähnt zu werden, daß

[1]) Chem. Centralbl. 1890 a, S. 840. — [2]) Schweizer Wochenschr. f. Pharm. 1892, S. 365.

diese Methode absolut werthlos ist und nur ganz falsche Resultate ergeben kann, wie auch Klisch[1]) und Roos[2]) bestätigen.

Nach P. Lohmann[3]) werden 50 ccm der Probe im Mischcylinder mit 50 ccm Natronlauge von 1,066 bis 1,170 specif. Gew. andauernd geschüttelt und 15 Minuten absitzen gelassen. Darauf verdünnt man mit ungefähr 500 ccm Wasser, und entfernt nach halbstündigem Stehen die ausgeschiedenen Oele durch kleine Mengen von Petroleumäther. Die Benzinauszüge werden in einer tarirten Schale verdunsten gelassen und so annähernd sicher die nicht verseifbaren Bestandtheile bestimmt. Durch eine Destillation der ursprünglichen Probe bestimmt man deren Wassergehalt; die Differenz beider Resultate von der angewandten Substanz ergiebt den Gehalt an Phenolen.

G. Schacherl[4]) verwirft die handelsübliche Extractionsmethode und verfährt folgendermaßen. Von roher Carbolsäure, die sich nur zum geringsten Theile in Natronlauge löst, werden 100 ccm, von besseren Sorten, welche mindestens die Hälfte des Volumens an Natronlauge abgeben, nur 50 ccm in einem Scheidetrichter zweimal mit je 100 ccm Natronlauge, specif. Gew. 1,1, und dann noch zwei- bis dreimal mit je 50 ccm durchgeschüttelt, wobei die zuletzt erhaltene, alkalische Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure keine Oeltröpfchen mehr ausscheiden darf. Die in einem Literkolben vereinigten Auszüge, welche alles Phenol, geringe Mengen von Brandharzen und Kohlenwasserstoffen gelöst enthalten, werden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt der Destillation unterworfen. Letztere wird unterbrochen, sobald das Destillat frei von Oeltropfen und völlig klar ist. Die Kohlenwasserstoffe sind nun entfernt und man läßt den Kolbeninhalt erkalten, worauf man mit Salzsäure ansäuert und unter Anwendung eines genügend großen Liebig'schen Kühlers von Neuem destillirt. Die Phenole condensiren sich mit den Wasserdämpfen in der Vorlage, und sobald etwa 200 ccm überdestillirt sind, unterbricht man die Destillation, zieht die Phenole vom darüber stehenden Wasser in einen graduirten Cylinder ab und giebt das decantirte, phenolhaltige Wasser wieder in den Apparat zurück. Darauf wird die Destillation in derselben Weise fortgesetzt, und dies wird so oft wiederholt, bis sich im Destillate keine Oeltropfen mehr zeigen. Das letzte Destillat, welches etwa 60 bis 70 ccm beträgt, wird im Meßcylinder mit Kochsalz versetzt, etwa ausgeschiedenes Phenol abgelesen und zu oben gefundenem hinzugezählt. (Um ein ganz genaues Resultat zu erzielen, wäre wohl noch die Bestimmung des Wassergehaltes des so abgeschiedenen Phenolgemisches erforderlich. Anm. der Verff.)

Von besonderer Wichtigkeit für den Fabrikanten einer Carbolsäure ist die Bestimmung des Ausbringens an krystallisirter Waare aus einem rohen Phenolgemisch. Hierfür ist auch im deutschen Handel die von Lowe (vergl. S. 550) gegebene Methode maßgebend. Nach Hager[5]) soll man die Menge der in einer Rohcarbolsäure enthaltenen krystallisirbaren Säure annähernd berechnen können, wenn man von dem nach seiner Methode erhaltenen Resultate

[1]) Pharm. Ztg. 1892, S. 650. — [2]) Ibid. S. 666. — [3]) Ibid. S. 679. — [4]) Zeitschr. des österr. Apoth.-Ver. 1892, S. 794; Chem.-Ztg. 1892, S. 365. — [5]) Pharm. Centralbl. 1872, Nr. 3.

ein Sechstel der Volumprocentzahl abzieht; es ist ohne Weiteres einleuchtend, daß ein derartiges Verfahren absolut unzulässig ist und zu schweren Täuschungen, z. B. beim Vorliegen bereits erschöpfter Kresole, führen muß.

In einer englischen Fabrik soll [1]) folgendes Verfahren im Gebrauche sein: 0,5 Liter der Rohcarbolsäure werden aus einer Retorte destillirt, und, nachdem alles Wasser übergegangen ist, in trockenen Fläschchen von je 25 ccm Inhalt aufgefangen. Die Fläschchen werden gut verkorkt und abgekühlt. Aus der Anzahl der zum Krystallisiren gebrachten Fläschchen ergiebt sich der Gehalt an krystallisirbarer Carbolsäure.

Nach C. E. Smith [2]) eignet sich auch die Bromtitrationsmethode (s. u.) zur annähernden Bestimmung des Mischungsverhältnisses zwischen Phenol und Kresolen in roher Carbolsäure, wenn man folgendermaßen verfährt: 1 g der Probe giebt man in eine nahezu mit Wasser gefüllte Flasche von 100 ccm Inhalt, schüttelt einige Minuten kräftig durch, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zu 2 ccm der, wenn nöthig filtrirten, Lösung giebt man in einer 100 ccm-Flasche 10 ccm Wasser, 12 ccm $n/10$-Bromlösung und 2 ccm Salzsäure, schließt sofort mittelst Glasstopfens und schüttelt gelegentlich während einer halben Stunde. Sodann fügt man 2 ccm eingestellte Jodkaliumlösung hinzu, schließt schnell wieder, schüttelt kräftig und titrirt hierauf mit $n/10$-Thiosulfatlösung auf farblos. Enthielt die Probe reichlich Kresole, so wird die Lösung nach kurzem Stehen wieder gelb; man schüttelt daher nach jedem neuen Zusatze von Thiosulfat und giebt so lange davon zu, bis die Lösung auch nach längerem Schütteln farblos bleibt. Die erforderliche Anzahl Cubikcentimeter giebt, von 12 subtrahirt, die Anzahl $n/10$-Bromlösung, welche von 0,02 g der Probe verbraucht wird. Zur Berechnung des Resultates dient folgende kleine Tabelle, die das Volum der $n/10$-Bromlösung angiebt, welche 0,02 g der Probe mit 85 Proc. Phenol und Kresole in verschiedenen Verhältnissen mit 15 Proc. Theerölen erfordern:

hauptsächlich Phenol	11,00 ccm
$^3/_4$ Phenol, $^1/_4$ Kresole.	10,65 „
$^1/_2$ Phenol, $^1/_2$ Kresole.	10,30 „
$^1/_4$ Phenol, $^3/_4$ Kresole.	9,95 „
hauptsächlich Kresole	9,60 „

Bei der Titration hat man das Aussehen des Bromniederschlages zu beobachten. Tribromphenol scheidet sich als sehr voluminöser Niederschlag aus, der die Flüssigkeit völlig klar läßt, während die Tibromkresole zum Theil suspendirt bleiben, wodurch die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen erhält, und zum Theil sich in Form kleiner braungelber Kügelchen ausscheiden, die nur wenig Raum einnehmen. Man kann es aus dem Aeußeren des Niederschlages leicht erkennen, ob die Probe vorwiegend Phenol oder Kresole enthält, und, wenn man Controlversuche mit Mischungen bekannter Mengen Phenol und Kresol

[1]) Chem.-Ztg. 1884, S. 1338; Wagner's Jahresber. 1884, S. 465. — [2]) Am. Journ. Pharm. 1898, p. 369; Chem.-Ztg. 1898, S. 230.

anstellt, annähernd das relative Mischungsverhältniß in der zu prüfenden, rohen Carbolsäure bestimmen.

Zeigt beispielsweise das Aussehen des Niederschlages an, daß Phenol und Kresole zu annähernd gleichen Theilen vorhanden sind, und wurden 10,7 ccm Bromlösung verbraucht, so enthielt die Probe $\frac{10,7 \times 85}{10,3} = 88$ Proc. Phenol und Kresole.

S. B. Schryver[1]) macht gegenüber den üblichen Methoden der Bestimmung der Phenole in Handelsproducten in Form von Brom- oder Jodderivaten den Einwurf, daß dieselben bei Gegenwart von Körpern, welche Halogen absorbiren (wie Kohlenwasserstoffe), ungenau sind und zu erheblichen Differenzen führen können. Er giebt eine neue Methode an, welche auf der Entwickelung von Ammoniak aus Natriumamid durch Hydroxylverbindungen beruht:

$$NaNH_2 + C_6H_5OH = NaO.C_6H_5 + NH_3.$$

Etwa 1 g fein pulverisirtes Natriumamid wird einige Male mit thiophenfreiem Benzol gewaschen und darauf mit 50 bis 60 ccm thiophenfreiem Benzol in eine weithalsige Flasche gebracht, die mit einem aufrecht stehenden Kühler, einem Scheidetrichter und einem Aspirator in Verbindung steht. Man erhitzt auf dem Wasserbade zum Kochen und saugt das dem Amid anhaftende Ammoniak ab. Dann läßt man durch den Scheidetrichter die Probe des Materiales, in etwa 6 Thln. thiophenfreiem Benzol gelöst und mit geschmolzenem Natriumacetat vollkommen getrocknet, zufließen, nachdem man zwischen Apparat und Aspirator eine Vorlage mit 20 ccm Normalschwefelsäure eingeschaltet hat. Man kocht unter fortwährendem Durchsaugen der Luft und wiederholtem Nachspülen des Scheidetrichters mit Benzol, bis alles Ammoniak entbunden ist, wozu etwa $1^1/_4$ Stunden erforderlich sind. Bedingung ist, daß der Apparat absolut trocken ist. Die verbrauchte Schwefelsäure wird titrimetrisch bestimmt; die Resultate des Verfahrens sind auf $\pm$ 2 Proc. genau.

Bei Gemengen von Phenol und Kresol kann man aus der gefundenen „Hydroxylzahl" das ungefähre Verhältniß, allerdings nur auf etwa 10 Proc. genau, berechnen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Phenole trocknet man dieselben in benzolischer Lösung mit entwässertem Acetat und bestimmt das Phenol in der angegebenen Weise. Die Differenz ergiebt den Wassergehalt derselben.

In England wird in neuester Zeit die rohe Carbolsäure zuweilen durch Zusatz der phenolartigen Substanzen aus dem Hohofentheer verfälscht. Diese Körper stehen in chemischer Beziehung den Steinkohlentheer-Phenolen weit weniger nahe, als den complicirteren Phenolen des Holz- und Braunkohlentheers. Vielleicht ist ihre antiseptische Eigenschaft ebenso gut entwickelt, als die der Steinkohlentheer-Phenole, aber keinesfalls ist es erlaubt, sie diesen ohne Benachrichtigung des Käufers zuzusetzen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 18, 553; Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 816; Chem. Centralbl. 1899, S. 350.

Analyse und Bestimmung der reinen Carbolsäure und Kresole.

Die Eigenschaften des chemisch reinen Phenols sind S. 191 u. ff. beschrieben worden. Gewöhnliche technisch „reine" Carbolsäure kann Spuren von Mineralsubstanzen, wie Natrium-, Calcium-, Kupfer-, Bleiverbindungen, aber immer nur in äußerst geringen Mengen enthalten. Oefter sind kleine Mengen von Substanzen in höher siedenden Phenolen, welche die Entwickelung einer rothen oder gelblich-braunen Farbe verursachen, nur im Wasser vorhanden. Krystallisirtes Phenol kann nämlich bis 5 Proc. Wasser enthalten; erst wenn es 7 Proc. Wasser und darüber enthält, bleibt Carbolsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Ein Wassergehalt erniedrigt den Schmelzpunkt des Phenols; er vermehrt auch seine Löslichkeit in Wasser (vielleicht lassen sich die von allen anderen Beobachtern abweichenden Angaben Allen's über die Löslichkeit des Phenols, S. 194, auf diesem Wege erklären). Man kann schon 1 Proc. Wasser erkennen, wenn man das Phenol mit dem gleichen Volum Chloroform oder Aether schüttelt, wodurch sich in diesem Falle eine milchige Flüssigkeit bildet. Die Menge des Wassers läßt sich annähernd abschätzen durch die Volumvermehrung einer concentrirten Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung (S. 551). Eine genaue quantitative Bestimmung des Wassers kann man vornehmen, indem man das Phenol mit dem fünffachen Gewichte fein geschlämmten Bleioxyds schüttelt und bei 70 bis 80° bis zur Gewichtsconstanz trocknet, oder nach der Methode von Schryver, S. 558.

Die höher siedenden Phenole erniedrigen den Schmelzpunkt der Carbolsäure bedeutend. Dies wird sehr klar durch die Versuche von Lunge und Zschokke (S. 201) erwiesen, wonach eine solche Schmelzpunktserniedrigung eintritt, selbst wenn das zweite Phenol Parakresol ist, welches erst bei 32,5° schmilzt. Aber da technische Carbolsäure noch größere Mengen von Metakresol enthält, welches bis weit unterhalb der gewöhnlichen Temperatur flüssig ist, so muß die Schmelzpunktserniedrigung noch weit bedeutender als bei jenen Versuchen sein. Die röthliche oder bräunliche Flüssigkeit, in der nicht absolut reines Phenol aufbewahrt wird, enthält meist diese höheren Phenole. Wenn man von dieser freien Carbolsäure, selbst bei einem Gehalte von mehreren Procent Wasser, einige Zeit in einer offenen Schale erhitzt und über concentrirter Schwefelsäure in einem Exsiccator erkalten läßt, so erstarrt sie zu einer weißen krystallinischen Masse von etwa 40° Schmelzpunkt, wenn sie aber ein wenig Kresol enthält, so ist der Rückstand braun und hat einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, ist sogar zuweilen flüssig. Es sind vermuthlich gerade diese Substanzen, welche durch einen Oxydationsproceß die Röthung des Phenols hervorbringen (S. 540 u. ff.). Sie werden auch angezeigt, wenn man Phenol mit seinem dreifachen Volum reiner, concentrirter Schwefelsäure schüttelt, der sie eine gelbe, braune oder rothe Farbe mittheilen; auch dadurch, daß sich mit Glycerin eine trübe Mischung bildet, und daß mit Brom ein Product entsteht, welches sich von reinem Tribromphenol dadurch unterscheidet, daß es nicht rein krystallinisch ist, daß es gefärbt ist und unter 90° schmilzt. Man vergleiche auch Allen's Tabelle über die Verschiedenheit des Verhaltens von Carbol- und Kresylsäure, S. 199.

Krystallisirte Carbolsäure sollte keinesfalls Schwefelverbindungen enthalten, welche ihr einen ekelhaften Geruch mittheilen und die man durch basisches Bleiacetat (S. 554), oder durch Kochen einer alkalischen Lösung mit Bleihydroxyd entdecken kann.

Verflüssigte reine Carbolsäure, d. h. reines Phenol, welches durch Zusatz von 10 Proc. Wasser, Alkohol oder Glycerin absichtlich flüssig gemacht worden ist, läßt sich von jener „flüssigen Carbolsäure", welche wesentlich aus Kresolen besteht (S. 544 u. ff.), unterscheiden durch ihren Siedepunkt, welcher bei oder unter 100° anfängt und schnell auf 182 bis 185° ansteigt, während das zuletzt genannte Product bei 185 bis 210° siedet; dann durch ihre Löslichkeit in Wasser (die verflüssigte reine Säure braucht höchstens 18 Thle. Wasser zu völliger Lösung, während Kresylsäure selbst von 50 Thln. Wasser nicht vollkommen aufgelöst wird); durch die verschiedenen Eigenschaften der Bromniederschläge und alle die anderen S. 194 und 199 angeführten Unterscheidungsreactionen.

Ihr Procentgehalt an reinem Phenol wird durch eine der unten zu beschreibenden Methoden bestimmt.

Schlickum[1]) gründet eine Methode dafür auf die Volumvermehrung, welche das Schütteln mit dem gleichen Wasservolum auf verflüssigte Carbolsäure hervorbringt. Diese Methode ist genau, verlangt aber sehr genaue Messung, da ein Unterschied von 1 ccm schon 8 bis 10 Proc. Wasser entspricht.

Bulpius schlug eine ähnliche Methode vor, welche von Salzer[2]) weiter ausgebildet worden ist. Er macht auch darauf aufmerksam, daß wasserfreies Phenol eine klare Mischung mit Schwefelkohlenstoff giebt, wässeriges Phenol aber eine milchige Flüssigkeit, welche um so mehr Säure zur Aufklärung erfordert, je mehr Wasser das Phenol enthält (S. 554).

Neuerdings hat Salzer[3]) ein anderes Verfahren zur Prüfung der verflüssigten Carbolsäure angegeben. Nach diesem dürfen 10 ccm von 2,3 ccm Wassers nicht bleibend getrübt werden, sollen nach weiterem Zusatz weniger Tropfen eine trübe Mischung geben, welche dann mit nicht weniger als 135 ccm und mit nicht mehr als 140 ccm Wasser eine klare Lösung liefern muß.

Kleine Mengen von Kresol werden durch diese Methoden nicht angezeigt; vergl. Beckurts (Arch. Pharm. [3] 24, 580).

Die genaue quantitative Bestimmung des Phenols geschieht stets durch Zusatz von Brom als Tribromphenol, eine von Landolt 1871 entdeckte Reaction.

Tribromphenol. Es erscheint in weißen, sternförmig gruppirten Nädelchen von eigenthümlichem Geruche, schmelzend bei 95°, unlöslich in Wasser, Säuren und etwas verdünntem Alkohol, löslich in Alkalien, Aether und absolutem Alkohol. Man braucht daher das Phenol oder dessen Lösung in Wasser oder wässerigem Alkohol nur anzusäuern und mit Bromwasser zu versetzen, bis

[1]) Pharm. Ztg. 1884, S. 794. — [2]) Ibid. 1886, Nr. 1. — [3]) Pharm. Centralh. 1891, S. 153; Wagner's Jahresber. 1891, S. 593.

die Flüssigkeit eine bleibende gelbe Farbe angenommen hat. Es ist am besten, wenn man erwärmt, bis der Niederschlag zu einem Oele schmilzt und dann wieder abkühlen läßt; dann erstarrt das Product zu einem Kuchen, welchen man leichter abwaschen, trocknen und wiegen kann. Wenn viel Kresol vorhanden war (das gleichfalls ein unlösliches, aber flüssiges Tribromderivat giebt), so ist der Niederschlag eine klebrige Masse. Man kann daher Phenol auf diesem Wege nicht von Kresol trennen. 100 Thle. $C_6H_2Br_3(OH)$ entsprechen 28,4 Thln. $C_6H_5(OH)$; die Menge Brom, welche 1,000 Phenol anzeigt, würde 1,106 Kresol anzeigen. (Vergl. jedoch S. 553 u. 564.)

Als gewichtsanalytische Methode ist diese Reaction nicht genau, denn Weinreb[1]) hat gezeigt, daß der Niederschlag nicht $C_6H_3Br_3O$, sondern $C_6H_2Br_3$, OBr ist; aber beim Titriren macht das vierte Bromatom Jod aus Jodkalium frei, so daß Koppeschaar's volumetrische Methode doch genau ist. Beckurts[2]) bestätigt dies.

Die gewichtsanalytische Methode wird auch dadurch erschwert, daß Tribromphenol bei 100° ziemlich flüchtig ist. Aber die Bildung dieser Verbindung kann zu einer genauen volumetrischen Bestimmung benutzt werden, welche zuerst von Koppeschaar[3]) vorgeschlagen worden ist. Wir beschreiben hier seine Methode, welche noch immer die am meisten angewendete ist. Die erforderlichen Flüssigkeiten sind:

1. eine Lösung von Natriumthiosulfat, welche genau einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung entspricht;
2. Stärkelösung;
3. Bromwasser von solcher Concentration, daß 50 ccm nach der Zersetzung mit Jodkalium 18 bis 20 ccm der Thiosulfatlösung erfordern;
4. eine Lösung von Jodkalium, welche 125 g KJ im Liter enthält.

Man löst 4 g der zu prüfenden Carbolsäure in Wasser und verdünnt auf 1 Liter. 25 ccm von dieser Lösung pipettirt man in einen mit Glasstopfen versehenen Halbliterkolben, füllt ihn geschwind bis zur Marke mit Bromwasser, schließt ihn und schüttelt einige Zeit. Ehe man das Bromwasser zugiebt, pipettirt man 50 ccm desselben in ein kleines, 5 ccm der Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas. Nach einer halben Stunde entleert man den Inhalt des Halbliterkolbens in ein großes Becherglas, welches schon 5 ccm der Jodkaliumlösung enthält und spült den Kolben zweimal in dasselbe Becherglas aus. Dann titrirt man die Flüssigkeiten sowohl in dem kleinen wie in dem großen Becherglase, indem man gegen das Ende der Operation etwas Stärkelösung zusetzt und abliest, wenn die blaue Farbe nach ein paar Minuten nicht mehr wiederkehrt. — Wir haben also 25 ccm der Phenollösung angewendet, entsprechend 0,1 g des Phenols; dazu haben wir 475 ccm Bromwasser gesetzt, und wir haben 50 ccm des letzteren mit einer Thiosulfatlösung von angeführter Stärke titrirt. Wenn wir die Zahl der für die 50 ccm Bromwasser erforderten Cubik-

[1]) Monatshefte f. Chem. 1885, S. 506. — [2]) Arch. Pharm. 1886, 24, 561. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1876, S. 233.

centimeter Thiosulfat mit a, und die für den Ueberschuß von Brom in den 25 ccm der Lösung verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfatlösung mit b bezeichnen, so giebt die Formel

$$(9{,}5\ a - b)\ 0{,}61753$$

direct den Procentgehalt an Phenol in der Probe an.

Koppeschaar erwähnt auch, daß man statt Bromwasser eine Mischung von 5 Mol. Bromnatrium und 1 Mol. Natriumbromat anwenden könne. Man erhält diese Mischung, wenn man zur Natronlauge einen Ueberschuß von Brom setzt und zur Trockniß eindampft. Das entstehende Salzgemenge wird wieder aufgelöst und giebt beim Zusatze von Salzsäure sein ganzes Brom im freien Zustande ab:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 6\,Br + 3\,H_2O.$$

Es ist aber nicht nöthig, die ursprüngliche Mischung zur Trockniß zu verdampfen; es genügt, die Lösung des Broms in Aetznatron einige Zeit lang zu kochen.

Allen [1]) hat gezeigt, daß eine gekochte Lösung dieser Art ihren Titer lange Zeit behält. Er hatte selbst früher [2]) vorgeschlagen, diese Lösung statt Bromwasser anzuwenden und ihren Titer durch Rechnung zu ermitteln, indem man eine Normalnatronlösung zur Darstellung des Gemisches anwende; aber diese sehr indirecte Methode führt ein Element der Ungewißheit ein und ist weniger sicher als Koppeschaar's Originalmethode, die auch von Waller vorgezogen wird [3]).

Es scheint am sichersten, das Bromwasser mit reinem Phenol selbst zu titriren. Dies ist von Diacosa [4]) vorgeschlagen worden, und wird auch von Allen in seinen jüngsten Vorschriften zur Bestimmung des Phenols in Carbolseife angewendet (s. unten). Diacosa läßt die wässerige Phenollösung in Bromwasser einlaufen und bestimmt den Endpunkt, indem er einen Tropfen der klaren Lösung auf Jodkaliumstärkepapier setzt. Dies war zuerst von Degener [5]) vorgeschlagen worden. Chandelon [6]) braucht denselben Indicator, wendet aber bromirte Natronlauge statt Bromwasser an. Diese directen Proben sind ganz ungenau, in Folge der Bildung von Tribromphenolbromid (S. 561).

Beckurts (a. a. O.) empfiehlt Folgendes als die sicherste Methode. Die angewendeten Lösungen sind:

1. Eine $^1/_{100}$-Normallösung von Bromkalium = 5,939 g KBr im Liter.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 64. — [2]) Commercial Organic Analysis, 1879, vol. I, p. 307. — [3]) Chem. News 43, 152. Die von Allen angegebenen Zahlen zur Berechnung der Resultate, welche leider auch in Lunge's Buche von 1882 wiedergegeben waren, sind falsch. Jeder Cubikcentimeter der über 6,17 ccm hinaus verbrauchten Thiosulfatlösung zeigt 0,00157 g Verunreinigungen, in 0,1 g der Probe, oder 1,57 Proc. an. — [4]) Repert. analyt. Chem. 2, 137. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 17, 390. — [6]) Bull. Soc. Chim. 38, 69.

2. Eine $^1/_{500}$-Normallösung von Kaliumbromat = 1,6666 g $KBrO_3$ im Liter.
3. Eine Lösung von 125 g KJ im Liter.
4. Eine $^1/_{10}$-Normallösung von Natriumthiosulfat = 12,4 g $Na_2S_2O_3$, 5 H_2O im Liter, welche 0,008 g Br oder 0,00156 g Phenol pro Cubikcentimeter entspricht.

Man giebt in eine mit gutem Glasstopfen versehene Flasche 25 bis 30 ccm Phenollösung (1 : 1000), setzt je 50 ccm der Lösungen von Bromkalium und Kaliumbromat, dann 5 ccm concentrirte Schwefelsäure zu und schüttelt kräftig. Nach 10 bis 15 Minuten setzt man 10 ccm der Jodkaliumlösung zu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit der Thiosulfatlösung. — Dieses Verfahren ist genau, wenn man Lösungen von reiner Carbolsäure oder Mischungen, aus denen sie rein isolirt werden kann, zu untersuchen hat, aber es schlägt fehl bei roher Carbolsäure oder kresolhaltigen Mischungen.

Leube's colorimetrische Methode mit Eisenchlorid [1]) und Nietsch's Methode der Verwandlung der Phenole in Barium- oder Bleisalze ihrer Sulfosäuren [2]) können sicher keine genauere Resultate geben. Das Gleiche gilt von der Methode von Carré [3]), welche auf der Umwandlung des Phenols in Pikrinsäure und der Messung der Farbenintensität von Lösungen der aus dieser Säure erzeugten Pikrate beruht.

Eine alkalimetrische Bestimmung des Phenols führt R. Bader [4]) unter Benutzung des symmetrischen Trinitrobenzols als Indicator in folgender Weise aus: Man stellt eine nicht zu verdünnte, farblose Lösung der Probe her, die, wenn möglich, nicht unter 20 g Phenol im Liter enthält, giebt davon 50 ccm in ein Becherglas und fügt zwei bis drei Tropfen des erwähnten Indicators zu. Die Flüssigkeit muß dabei vollkommen klar und farblos bleiben. Hierauf läßt man tropfenweise unter beständigem Umrühren aus einer Bürette Normalnatronlauge zufließen. Gegen Ende der Reaction bekommt die Flüssigkeit einen kaum merklichen Stich ins Gelbliche. Ist dieser Punkt erreicht, so titrirt man am besten in der Weise weiter, daß man allemal zwei bis drei Tropfen Normalnatronlauge zugiebt, umschwenkt, und dies so oft wiederholt, bis die durch Natron hervorgerufene röthlichgelbe Färbung nicht mehr verschwindet. Die letzten drei Tropfen sind von der Gesammtmenge in Abzug zu bringen.

Das folgende jodometrische Verfahren zur Bestimmung des Benzophenols ist von Messinger und Vortmann [5]) angegeben worden: Man löst 2 bis 3 g des Phenols in Natronlauge, wobei auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Aetznatron kommen sollen. Die Lösung wird auf 250 oder 500 ccm gebracht, 5 bis 10 ccm derselben auf etwa 60° erwärmt und so lange $n/10$-Jodlösung zugefügt, bis die Lösung stark gelb gefärbt ist. Beim Schütteln entsteht ein rother Niederschlag von Jodphenolen. Die erkaltete Flüssigkeit

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 202, 308. — [2]) Wagner's Jahresber. 1879, S. 1036. — [3]) Compt. rend. 1891, p. 139. — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1892, S. 58; Wagner's Jahresber. 1891, S. 593. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, S. 2753; Jahresber. d. Chem. 1890, S. 2495.

wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, auf 250 bis 500 ccm verdünnt und in etwa 100 ccm das überschüssige Jod mit $n/10$-Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Aus der wirklich verbrauchten Menge Jod läßt sich nach allen nöthigen Umrechnungen die Menge des Phenols ableiten, indem 1 Mol. desselben 6 Atome Jod erfordert.

Den Gehalt der krystallisirten Carbolsäure an Wasser und o-Kresol will L. Storch[1]) auf kryoskopischem Wege ermitteln. Die moleculare Gefrierpunktserniedrigung, welche o-Kresol in Phenol hervorbringt, ergab sich zu 62,7, diejenige des Wassers in Phenol beträgt 67. Bestimmt man nun zuerst den Erstarrungspunkt des betreffenden Phenols, entwässert durch Destillation und bestimmt wieder den Gefrierpunkt, so sind die Anhaltspunkte zur Berechnung der fraglichen Größen gegeben.

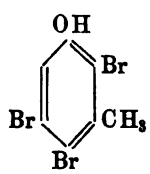
F. Keppler[2]) suchte die Koppeschaar'sche Methode auch zur Bestimmung der reinen Kresole brauchbar zu machen, deren Gehalt sich nach der Gleichung

$$C_6H_4CH_3.OH + 6Br = C_6HBr_3(CH_3)OH + 3HBr$$

berechnen läßt. Er giebt zu einer, in einer Stöpselflasche befindlichen Kaliumbromidbromatlösung, die mit concentrirter Schwefelsäure versetzt worden ist, eine gemessene Menge der Kresollösung, läßt nach tüchtigem Umschütteln 10 bis 15 Minuten stehen, filtrirt vom entstandenen, fest gewordenen Niederschlage durch Glaswolle und titrirt einen aliquoten Theil des Filtrates nach Zusatz von Jodkaliumlösung mit Natriumthiosulfat. Dabei ist die Menge des Kresols so zu wählen, daß nur ein kleiner Theil des entwickelten Broms unverbraucht bleibt; auch ist zu beachten, daß man nicht die, die Bromkresole enthaltende Lösung direct mit Jodkalium versetzen und titriren darf, da sonst die erhaltenen Resultate ungenau werden.

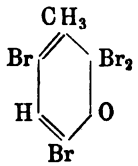
Dagegen hat Baubel[3]) gefunden, daß die drei isomeren Kresole gegen Brom sich nicht gleich verhalten: das o- und p-Kresol nehmen nur zwei, das m-Kresol dagegen nimmt drei Atome Brom auf, wovon das dritte, ähnlich wie beim Tribromphenolbromid, labiler gebunden ist und daher beim Versetzen mit Jodkalium theilweise wieder eliminirt wird.

Mit Recht weisen Ditz und Cedivoda[4]) darauf hin, daß die Methode aus diesem Grunde unzulänglich ist. Sie haben im Verlaufe ihrer umfassenden Versuche gefunden, daß das m-Kresol mit überschüssigem Brom nicht das Tribromderivat



[1]) Ber. d. österr. Ges. zur Förd. d. chem. Ind. nach Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, Ref., S. 90. — [2]) Arch. f. Hyg. 18, 51. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 48, 74. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, S. 873 u. 897.

giebt, sondern ein Tetrabromid, welches ein ähnliches Verhalten zeigt, wie das Tribromphenolbrom, und welchem nach Werner[1]) die Formel $C_6H.Br_3(CH_3)OBr$, nach Foster[2]) dagegen die Constitution



zukommt.

Ditz und Cedivoda haben zur Bestimmung der Homologen und Isomeren in Phenol-Kresol- bezw. Kresolgemischen eine neue Methode angegeben, welche auf dem verschiedenen Bromaufnahmevermögen der verschiedenen Phenole basirt. Ist dieses bei Einhaltung der gewählten nothwendigen Bedingungen für die einzelnen Phenole festgestellt, und ermittelt man die Menge des von einer ihrem Gewichte nach bekannten Quantität des Phenolgemisches aufgenommenen Broms unter denselben Bedingungen, so lassen sich die Mengen der Phenole, aus welchen das Gemisch zusammengesetzt ist, berechnen. Die Untersuchung hat nun ergeben, daß unter den gewählten Bedingungen von den verschiedenen Phenolen genau dem theoretischen Werthe entsprechende Mengen Brom aufgenommen werden, und zwar von o- und p-Kresol je zwei bezw. drei und von Phenol und m-Kresol je drei bezw. vier Atome Brom. Bezüglich der Ausführung des Verfahrens, das noch in der Ausarbeitung begriffen ist, muß auf den Originalartikel verwiesen werden. Nach dem jetzigen Stande der Untersuchung ist es nur möglich, in reinen Kresolgemischen die Mengen von o- und p-Kresol zusammen und die von m-Kresol quantitativ zu bestimmen. Aus Gemischen von Phenol, o- und p-Kresol lassen sich die Mengen des ersteren und die Summe der beiden letzteren quantitativ ermitteln.

Der Nachweis von Wasser in Kresol gelingt nach J. Muter[3]) leicht durch Schütteln mit gesättigter Kochsalzlösung. Wasserfreies Kresol absorbirt aus letzterer beim Schütteln mit 3 Vol. derselben etwa 5 Proc. Ist es mit Wasser schon gesättigt, so bleibt das Volum unverändert.

Anwendungen der Carbolsäure.

Im reinen Zustande wurde das Phenol früher in der Farbenfabrikation angewendet, namentlich zur Darstellung der Pikrinsäure und des Corallins; bekanntlich hat die Pikrinsäure und ihre Salze auch eine ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation von Sprengstoffen erfahren. Auch eine Anzahl von Azofarbstoffen sind schon damit dargestellt worden, und es ist ganz sicher, daß diesem Körper, wie auch seinen Homologen, viele weitere Anwendungen in diesem Gebiete bevorstehen. Dagegen ist es sehr fraglich, ob es sich je lohnen wird, das

[1]) Jahresber. d. Chemie 1886, S. 633. — [2]) Beiträge zur Kenntniß der Bromderivate des m-Kresols, Inaug.-Diss. Marburg 1898. — [3]) Chem. Centralbl. 1890a, S. 840.

Phenol zum Ausgangspunkte für Rosanilin und dessen Derivate zu verwenden, wie man es vorgeschlagen hat. Phenol ist auch der Ausgangspunkt zur Fabrikation der Salicylsäure.

Weitaus die größte Menge der Carbolsäure wird verwendet zur Ausnutzung ihrer antiseptischen Eigenschaften. Zur Desinfection von Latrinen, von Viehställen bei Seuchen, selbst von menschlichen Wohnungen ist die kresolhaltige Säure, deren geringere Sorten flüssig sind, ebenso werthvoll als das reine krystallisirte Phenol; ebenso zur Conservirung von Rindshäuten, Knochen ꝛc., z. B. für überseeischen Transport. Die Holzimprägnation mit schwerem Steinkohlentheer beruht wenigstens theilweise auf demselben Principe. Die Conservirung von Fleisch auf diesem Wege ist auch oft vorgeschlagen worden, dürfte aber wegen des hartnäckig anhaftenden Geruches und beißenden Geschmackes der Carbolsäure kaum praktisch sein. Auch zur Conservirung des Rübensaftes hat man sie vorgeschlagen [1]), und, wie Hulwa [2]) berichtet, mit bestem Erfolge verwendet. Maercker [3]) empfiehlt ihre Anwendung im Brennereibetriebe als Mittel gegen die Wucherung des Milchsäurefermentes. Nach Kellner [4]) ist der mit 2 Proc. Carbolsäure desinficirte Dünger für Culturpflanzen nur dann schädlich, wenn er gleichzeitig mit der Saat ausgestreut wird. Als gutes Antiparasiticum ist sie ein gutes Mittel gegen die Schmarotzerkrankheiten der Thiere und Pflanzen und wird gegen die Räude der Schafe ꝛc. mit Erfolg angewendet.

Von größter Bedeutung ist die Carbolsäure auch in der Lederindustrie, vor Allem zum Conserviren der Häute; dann aber auch besitzt dieselbe, worauf Kletzinski [5]) zuerst aufmerksam gemacht hat, gerbende Eigenschaften. Baudet [6]) ließ sich ihre Anwendung in der Gerberei in ihrem ganzen Umfange patentiren.

Harcke (D. R.-P. Nr. 16022 und 19633) setzt Carbolsäure in der Weißgerberei der gewöhnlichen Mischung von Alaun und Kochsalz zu; auch macht er „künstliches Leder" durch Behandlung von Stoffen mit einer Leimlösung und hierauf mit einem Gemische der Lösungen von Alaun, Kochsalz und Carbolsäure. Auch Shaw [7]) und Beda [8]) entnahmen Patente für die Anwendung der Carbolsäure in der Gerberei.

In alkalischer Lösung findet die rohe Carbolsäure Anwendung als Mittel gegen den Hausschwamm [9]) (house preservatory), sowie zur Fabrikation basischer Steine. Mischt man nach Angabe der Hüstener Gewerkschaft [10]) Chromerz, Kalkstein, Dolomit und Magnesit in gepulvertem Zustande mit möglichst ölfreiem Phenolat zu steifem Brei und formt Steine daraus, so erhärten dieselben rascher als Cement und bilden ein hoch feuerfestes, basisches Futter für Converter.

Für medicinische Zwecke, also namentlich für inneren Gebrauch, aber

---

[1]) Cunisset, Bull. Soc. Chim. 1874, p. 47. — [2]) Wagner's Jahresber. 1875, S. 795. — [3]) Ibid. 1872, S. 826. — [4]) Chem.-Ztg. 1884, S. 122. — [5]) Wagner's Jahresbericht 1864, S. 601. — [6]) Ibid. 1870, S. 669. — [7]) D. R.-P. Nr. 27270, 1883; Chem.-Ztg. 1884, S. 843. — [8]) Engl. Patent Nr. 16647, 1886. — [9]) Wagner's Jahresber. 1872, S. 826. — [10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 132.

auch für Lister's antiseptische Wundbehandlung, zum Reinigen der Instrumente, der Hände, Kleider ꝛc., zieht man jedenfalls stets die ganz rein krystallisirte Carbolsäure vor, schon wegen ihrer leichteren Löslichkeit und ihres weniger unangenehmen Geruches, den man sogar durch sehr wenig Geraniumöl und dergl. ganz maskiren kann [1]).

Carbolsäurepräparate.

Die vielseitige Anwendung der Carbolsäure in allen Zweigen des öffentlichen Lebens, der Gewerbe und Industrien bringt es mit sich, daß man dieselbe gleich in der für den bestimmten Zweck geeigneten Form, als Carbolsäurepräparate, herstellt. Wir werden in Folgendem nur diejenigen derselben berühren, welche thatsächlich im Fabrikbetriebe hergestellt werden, soweit dieselben nicht schon im Text an anderer Stelle besprochen worden sind. Dies sind natürlich fast ausschließlich Desinfections- und Conservirungsmittel.

Flüssige Desinfectionsmittel. Rohe Carbolsäure, resp. rohes Kresol wird mit wechselnden Mengen Theeröl oder ohne diesen Zusatz als Rohcarbolsäure, $^{15}/_{20}$ Proc., $^{25}/_{30}$ Proc., $^{50}/_{60}$ Proc., 80 Proc. und 100 Proc. in den Handel gebracht.

Flüssige Carbolsäure, wasserhell, sind die von krystallisirter Carbolsäure völlig befreiten, redestillirten Mutterlaugen der Carbolsäurefabrikation, ein Gemisch der drei isomeren Kresole, welche Schering [2]) unter dem Namen „Trikresol" (Name geschützt) in den Handel bringt. Nach Hammerl [3]) besitzt dasselbe in gleichprocentiger Lösung eine doppelt so starke bactericide Wirkung als Carbolsäure. Störend in der Anwendung ist die geringe Löslichkeit in Wasser. Diese hat man auf verschiedene Weise zu vergrößern gesucht Zwei hierher gehörige Präparate haben wir bereits besprochen, das Lysol und das Creolin.

Raschig [4]) sucht die Eigenschaft des ersteren, die menschliche Haut und damit benetzte Gegenstände schlüpfrig zu machen, zu umgehen und stellt unter dem Namen „Kresol Raschig" ein Präparat her, das sich am bequemsten auf folgende Weise darstellen läßt: Zu 200 Thln. Kresol fügt man unter Umrühren 25 Thle. 25procentige Natronlauge und mischt zu der Lösung 100 Thle. Oleïn und 75 Thle. Wasser. Die Herstellung des Präparates ist in wenigen Minuten erfolgt. Das Präparat ist in jedem Verhältniß in Wasser löslich.

E. Hirschsohn [5]) macht Kresol dadurch in Wasser löslich, daß er 100 Thle. mit einer Lösung von 50 Thln. Colophonium und 6 bis 8 Thln. Natronhydrat in 12 bis 16 Thln. Wasser versetzt. Denselben Zweck erreicht auch Hiscott [6]), welcher käufliche Carbolsäure (Kresol) mit 50 bis 100 Proc.

---

[1]) Vergl. hierüber Capitel 2, S. 191 u. ff. — [2]) Chem. Ind. 1897, S. 8. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 569. — [4]) Ibid. 1896, S. 358; Chem. Ind. 1896, S. 450; Wagner's Jahresber. 1896, S. 544. — [5]) Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 1893, S. 116; Wagner's Jahresber. 1893, S. 540. — [6]) Engl. Pat. Nr. 20246, 1896; Chem. Ind. 1897, S. 345.

ihres Gewichtes geschmolzenen Harzes vermischt und der Mischung eine genügende Menge concentrirter Natronlauge unter Zusatz von 4 bis 8 Proc. Baumwollensamen- oder Cocosnußöl zufügt. Als Neuerung wird ein Zusatz von α-Naphtol im Verhältniß 1/2 bis 2 Thln. zu 100 Thln. des löslichen Phenols angegeben.

Ein anderes Agens zur Löslichmachung der Kresole (und auch kresolhaltiger Theeröle) fand die Chemische Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg[1]) in den sulfonsauren Salzen des Phenylxylyläthers, sowie seiner höheren Homologen, welche bei der Schwefelsäurereinigung des Rohxylols als Destillationsrückstand gewonnen werden können. Die zur Syrupsconsistenz eingedampfte Lösung der Kali- oder Natronsalze ist geeignet, Theeröle oder Kresole aufzulösen, und die Lösung besitzt den Vorzug, daß dieselben selbst auf Zusatz von Säure nicht wieder ausgeschieden werden.

Lembach und Schleicher[2]) stellen wasserlösliche, krystallisirbare Desinfectionsmittel, welche nicht giftig sind, dadurch her, daß sie 2 Mol. o-Oxychinolin oder dessen Homologe, 1 Mol. Phenol oder dessen Homologe und 1 Mol. Schwefelsäure unter Zusatz von mindestens 3 Mol. Wasser in der Wärme auf einander einwirken lassen. Aus der Lösung krystallisirt der neue Körper in feinen Nadeln oder großen, hexagonalen Säulen. Das Product kommt unter dem Namen Oxychinaseptol oder Diaphtherin in den Handel.

Des o-Oxychinolins bedienen sich auch Franz Fritzsche u. Co., Hamburg[3]), zur Herstellung wasserlöslicher, phenolhaltiger Desinfectionsmittel. 2 Mol. o-Oxychinolin werden mit 1 Mol. Natriumpyrosulfat in alkoholischer Lösung 10 bis 12 Stunden gekocht, bis die Masse frei von o-Oxychinolin und Pyrosulfat ist. Das Product wird in der Kälte von anhaftendem Alkohol befreit, getrocknet und gepulvert. Es löst sich in jedem Verhältniß in Wasser und die Lösungen besitzen die Eigenschaft, Phenole zu lösen und in jeder beliebigen Stärke gelöst zu erhalten; diese Lösungen sind geruchfrei, reizlos, ungiftig und besitzen eine bedeutende bacterienvernichtende Kraft. Das Präparat wird unter der Bezeichnung Kresochin in den Handel gebracht und enthält 33 Proc. Chinolin und 17 Proc. Trikresol[4]).

Wie F. von Heyden Nachf.[5]) in Radebeul gefunden hat, lösen sich 12 Thle. Natriumsalicylat nicht in 10 Thln. kaltem Wasser, aber beim Zusatz von 5 Thln. Kresol zu der Mischung entsteht eine klare Lösung, welche sich beliebig verdünnen läßt. Das Natriumsalz der Salicylsäure läßt sich durch andere Salze derselben, sowie der Orthooxybenzolcarbonsäuren ersetzen, während die Salze der Paraoxy- und Sulfosäuren keinen auffallenden Einfluß auf die Löslichkeit der höher siedenden Phenole in Wasser zeigen. Denselben Einfluß,

---

[1]) D. R.-P. Nr. 72101, 1893; Wagner's Jahresber. 1893, S. 540. — [2]) D. R.-P. Nr. 73117, 1892. — [3]) D. R.-P. Nr. 88520, 1895; Chem. Ind. 1897, S. 20. — [4]) Pharm. Centralh. 1896, S. 248; Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 577. — [5]) D. R.-P. Nr. 57842, 1890; Chem. Ind. 1891, S. 18 u. 298; Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 497.

meist in noch höherem Grade, zeigen auch die entsprechenden Naphtalinabkömmlinge. Derartige Lösungen werden unter dem Namen Solveol und Solutol in den Handel gebracht, erstere für chirurgische Zwecke, letztere für gröbere Desinfection. Sie sind in jedem Verhältniß klar in Wasser löslich, besitzen stets constante Zusammensetzung und machen Hände und Instrumente nicht schlüpfrig. Nach Hammer[1]) wirkt Solveol in $^1/_2$ procentiger Lösung energischer auf Bacterien ein, als eine 2- bis 5procentige Carbolsäurelösung.

Da auch die Sulfosäuren der Phenole bemerkenswerthe antiseptische Eigenschaften besitzen, hat man durch sie eine Löslichmachung der Phenole zu erzielen gesucht. Sozal ist ein derartiges Präparat, besitzt nach Scherges[2]) die Zusammensetzung $(C_6H_4OHSO_3)_6Al_2$, und ist paraphenolsulfosaures Aluminium. Es bildet krystallinische, sehr leicht in Wasser und Glycerin und auch in Alkohol lösliche Körner. Gegenüber dem Aluminiumacetat soll es sich bei der Behandlung von Eiterungen und Geschwüren besonders auch durch seine große Haltbarkeit empfehlen.

Die günstigen Wirkungen des Jodoforms mit denen der Carbolsäure bei der antiseptischen Wundbehandlung zu vereinigen, sind die Sozojodole von H. Trommsdorf in Erfurt bestimmt. Er stellt ein leicht lösliches Sozojodol her, das als dijodparaphenolsulfosaures Natron, $C_6H_2J_2.OH.SO_2O.Na$, anzusprechen ist, und ein schwer lösliches, welches das saure Kaliumsalz der Dijodparaphenolsulfosäure ist.

Für die Zwecke der Grubendesinfection hält es Nördlinger nicht für nöthig, daß das Desinfectionsmittel gänzlich in Wasser löslich sei, wohl aber, daß es auf der Fäcalflüssigkeit schwimmt und sich als Oelschicht darüber ausbreitet, welcher durch die darunter liegende Flüssigkeit das Desinfectionsmittel nach und nach entzogen wird. Ein derartiges Mittel, welches er unter dem Namen „Saprol“[3]) in den Handel bringt, stellt eine dunkelbraune Flüssigkeit von creolinartigem Geruche dar, welche ca. 40 Proc. Kresol neben 40 Proc. schweren Theerölen in ungefähr 20 Proc. leichten Petroleumkohlenwasserstoffen gelöst enthält. Nach H. Laser[4]) genügt 1 Proc. Saprol zur Desinfection von Fäces und Urin, und da man pro Kopf und Tag 150 g Fäces und 1200 ccm Urin rechnet, würde man pro Person und Monat 400 g Saprol gebrauchen, um die Entleerungen zu desinficiren.

Scheurlen[5]), der das Mittel untersucht hat, fand darin 20 Proc. Mineralöl und 80 Proc. 50- bis 60procentige Carbolsäure. Das specifische Gewicht ist 0,9 bis 0,98, so daß das Mittel auf Wasser schwimmt; es breitet sich darauf selbstthätig aus und die Auslaugung des Kresols beginnt sofort nach dem Aufgießen und damit auch die Mischung mit den untenstehenden Flüssigkeitsschichten, da die mit Kresol gesättigten oberen Flüssigkeitsschichten ihres nunmehr specifisch schwereren Gewichtes wegen untersinken und anderen,

---

[1]) Arch. f. Hyg. 1891, S. 359; Chem. Ind. 1891, S. 298. — [2]) Pharm. Ztg. 1892, S. 489. — [3]) D. R.-P. Nr. 70578. — [4]) Centralbl. f. Bacteriol. 1892. — [5]) Arch. f. Hyg. 1893, S. 627; Wagner's Jahresber. 1893, S. 540.

nicht gesättigten, Platz machen müssen. Dagegen findet A. Keiler[1]), daß eine 5 procentige Verdünnung (5 proc. Saprol) im Stande ist, Typhusbacillen in wenigen Minuten zu tödten und eine halb so schwache Verdünnung Cholerabacillen noch innerhalb fünf Minuten vernichtet. Nach ihm wird durch die allmälige Auslaugung der Kresole aus der schwimmenden Oelschicht ein besonderer Vortheil nicht erzielt, es lassen sich vielmehr die in der rohen Carbolsäure enthaltenen desinficirenden Stoffe durch Aufschließen mit Seife weit besser wirksam machen.

Zur Herstellung einer 5 proc. Lösung von roher Carbolsäure in Seife hat das Reichsgesundheitsamt folgende Vorschrift erlassen. 3 Thle. grüne oder schwarze Schmierseife werden in 100 Thln. Wasser heiß gelöst; in 20 Thle. der noch heißen Lösung wird 1 Theil rohe, 100 proc. Carbolsäure des Handels unter fortwährendem Umrühren eingegossen.

Carbolsäure-Desinfectionspulver. Diese sind meist Mischungen von roher Carbolsäure mit Kalk, häufig von geringem Desinfectionswerthe, von denen hier nur einige erwähnt werden können. Macdougall's desinfecting powder besteht aus einer Mischung von roher Carbolsäure mit unreinem schwefligsaurem Kalk, dargestellt durch Leiten von schwefliger Säure über erhitzten Kalkstein. Calvert's Carbolic Acid powder besteht aus einer Mischung von Carbolsäure mit dem kieseligen Rückstande von der Behandlung des Kaolins mit Schwefelsäure (wie in der Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde). Eine ähnliche Zusammensetzung zeigt das Desinfectionspulver von Schrader und Behrend[2]). Nach Ziurek[3]) soll man zur Herstellung eines wirksamen Desinfectionspulvers 100 Thle. gebrannten Kalk zu Pulver löschen und diesem 5 Proc. Carbolsäure innig beimischen.

Wie H. Köhler[4]) mittheilt, ist dies in der That die Methode, nach welcher Desinfectionspulver, sogen. carbolsaurer Kalk, in den Theerdestillationen in großem Maßstabe hergestellt wird. Man löscht guten gebrannten Kalk mit etwa einem Drittel seines Gewichtes Wasser zu Pulver und mengt diesem durch eine Brause unter tüchtigem Umschütten rohe Carbolsäure oder carbolsäurehaltige Theeröle bei. Die klumpige Masse läßt man einen Desintegrator passiren oder schlägt sie durch ein Sieb und erhält auf diese Weise ein schmutzigbraunes Pulver, das nach längerem Liegen in der Regel eine prächtig rothe Farbe annimmt. Im Handel hat man sich an diese Farbe so sehr gewöhnt, daß sie häufig als Bedingung gestellt wird.

Die Erzielung dieser Farbe ist aber an die Anwendung eines „Kniffes" gebunden, welcher darin besteht, daß man die Carbolsäure dem Kalkpulver schon dann zusetzt, wenn es vom Löschen noch ganz heiß ist, wodurch offenbar die Oxydation der Carbolsäure zu Rosolsäure begünstigt und beschleunigt wird. Dabei beobachtete Köhler in einem Falle, daß das Pulver nach 48 Stunden weiße Dampfwolken ausstieß und die Masse sich beim Umschaufeln in ein

---

[1]) Arch. f. Hyg. 18, 57; Wagner's Jahresber. 1893, S. 540. — [2]) Dingl. Polyt. Journ. 30, 134. — [3]) Ibid. 30, 134. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 515.

glühendes Pulver verwandelte, welches die hölzerne Wanne, in der die Mischung vorgenommen worden war, zum Verkohlen brachte. Nach dem Erkalten enthielt das Pulver keine Spur von organischer Substanz. Offenbar waren einzelne Stückchen des gebrannten Kalkes beim Zusatz der Carbolsäure noch nicht durchgelöscht und die Entzündung ist durch die beim Löschen derselben auftretende bedeutende Wärmeentwickelung, welche sich sogar bis zum Glühen[1]) steigern kann, verursacht worden. Es muß daher vor der Anwendung dieses „Kniffs" gewarnt werden.

Heydenreich und Beilstein[2]) verwerfen die Anwendung des Aetzkalkes und auch Pettenkofer[3]) spricht sich dahin aus, da der Inhalt der Abortgruben bis zu seiner Entfernung aus menschlichen Wohnstätten nicht alkalisch reagiren dürfe.

Andere Carbolsäurepräparate. Zum Desinficiren der Luft in Krankenhäusern, Aborten ꝛc. empfahl zuerst Homburg[4]) Papptafeln, welche mit Carbolsäure getränkt sind und in den betreffenden Räumen aufgestellt werden. Noch neuerdings brachte Crace Calvert[5]) ähnliche Tafeln zum gleichen Zwecke in den Handel, welche 50 Proc. Carbolsäure enthalten. G. W. Reyhe und Söhne[6]) in Hamburg tränken poröse Gypstafeln damit und W. Kubel[7]) formt Säulen oder Platten aus porösem Thon, die er gleichfalls mit Carbolsäure beladt und in zu desinficirenden Räumen aufhängt. Es braucht nicht besonders erwähnt zu werden, daß diesen Präparaten nur eine desodorisirende Wirkung zukommen kann.

J. F. Holtz' Phenolith (D. R.-P. Nr. 6498) wird dargestellt durch Auflösung von entwässerter Borsäure in Phenol oder Kreosot, die davon bis zu 40 Proc. aufnehmen; die Masse, von zäher Extractconsistenz, läßt sich durch Zusatz von wenig Kochsalz, Borax oder Salpeter in Pulver von hochprocentigem Phenolgehalt verwandeln. Das Product scheint indessen nicht mehr fabricirt zu werden, da man im Handel nichts davon hört. Dagegen ist neuerdings ein englisches Patent auf einen ganz ähnlichen Gegenstand entnommen worden. Nach F. Lutze[8]) erhält man Carbolsäure in Form eines nicht hygroskopischen Pulvers, wenn man ein wasserbindendes Agens, das keine Wirkung auf dieselbe hat, wie Borsäureanhydrid, Arsentrioxyd (?), basische Anhydride, wie Al_2O_3 oder MgO, oder entwässerte Salze, wie calcinirten Borax oder Alaune, oder endlich die entwässerten Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure, der Pyro- oder Metaphosphorsäure mit krystallisirter Carbolsäure in der Wärme vermischt.

Carbolseife wird gewöhnlich als 10 oder auch 20 Proc. Phenol enthaltend verkauft, enthält aber häufig viel weniger (Allen, S. 573) und verliert auch stets einen Theil davon durch Verdunstung beim Lagern. Die billi-

---

[1]) Pelletier, in Dumas, Handb. d. angew. Chemie, deutsch von Engelhart u. Alex, 2, 378. — [2]) Wagner's Jahresber. 1881, S. 976. — [3]) Cholera-Regulativ, München 1867. — [4]) Wagner's Jahresber. 1880, S. 740. — [5]) Chem. News 40, 38. — [6]) D. R.-P. Nr. 9094, 1879. — [7]) D. R.-P. Nr. 9520, 1879. — [8]) Engl. Pat. Nr. 22136, 1897.

geren Sorten enthalten meist Kresol. Die Carbolseifen können auf kaltem Wege dargestellt werden, wenn man den Zusatz von Carbolsäure in die gehobelte Kernseife einknetet und die Masse in Formen preßt; besser aber schmilzt man Kernseife und fügt das Phenol der flüssigen Seife bei. J. Jeyes[1]) läßt carbolsäurehaltige Steinkohlentheeröle mit Kokosöl durch caustisches Natron verseifen und dem Producte zur Erzielung einer größeren Löslichkeit während des Schmelzens Sulfat oder Soda zufügen. M. Hargreaves[2]) verwendet hierzu Chlorphenole oder ihre Salze, die er zu gewöhnlicher Seife mischt.

Nach einem englischen Patente Nr. 22332, 1895[3]) erhält man eine flüssige Desinfectionsseife durch Mischen von 95,76 Thln. 77 procentiger Kalilauge mit 250 Thln. Carbolsäure oder Theeröl unter Zusatz von 255 Thln. Oelsäure bei 200° F. und so viel Wasser, daß eine flüssige Seife von 12 Proc. Seifengehalt entsteht; oder man verseift zuerst die Oelsäure und setzt das Desinfectionsmittel und Wasser später zu.

Um die flüssigen Phenolgemische zu gelatiniren oder in Pasten zu verwandeln, werden dieselben nach G. Dowson[4]) mit einer geringen Menge der folgenden Wachsarten oder dergleichen verbunden: Bienen- und Carnaubawachs, Ceresin, Paraffin, chinesisches und Palmenwachs.

R. England[5]) erzeugt einen desinficirenden Dünger durch Mischen antiseptischer Theertheilproducte mit Phosphaten, eventuell unter Zusatz von Gyps.

Phenolzinklösung wird von Busse[6]) zur Conservirung von Holz in Lagerkellern von Brauereien, Spiritusbrennereien ꝛc. gegen Fäulniß und Schwamm verwendet; auch für Hopfenstangen, Weinrebpfähle u. dergl. Die Lösung wird mit einem Pinsel aufgestrichen, am besten nach vorgängiger Mischung mit Magnesia (diese Behandlung wird theurer und dabei weniger wirksam, als Kreosotiren unter Druck, S. 490 u. ff., sein).

Untersuchung von Carbolsäurepräparaten.

Hier kommen vornehmlich zwei Fälle in Betracht und zwar die Bestimmung von Phenolen bei Gegenwart von Seifen (Creolin, Lysol, Carbolseife ꝛc.) oder die Werthbestimmung (Phenolgehalt) eines Desinfectionspulvers. Alle übrigen Fälle lassen sich nach einer der weiter vorn besprochenen Methoden behandeln.

Zur Analyse von Carbolseife giebt Allen (The Analyst 1886, 11, 103) folgende ausführlichere Anweisungen. Die im freien Zustande zu der Seife gesetzten Theersäuren (Phenole) werden zum Theil durch das oft vorhandene freie Alkali gebunden, was nicht unwichtig ist, insofern als die antiseptischen Eigenschaften des Phenol- und Kresolnatriums zweifelhaft

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 16427, 1885. — [2]) Engl. Pat. Nr. 18460, 1889. — [3]) Chem. Ind. 1897, S. 346. — [4]) Engl. Pat. Nr. 11908, 1895; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, Ref., S. 1016. — [5]) Engl. Pat. Nr. 16422, 1894; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, Ref., S. 247. — [6]) Chem.-Ztg. 1885, S. 602.

sind. Für die Analyse ist zu bemerken, daß diese Verbindungen von Petroläther nicht gelöst werden[1]).

Allen löst nun 5 g Seife in warmem Wasser mit Zusatz von 20 bis 30 ccm 10 proc. Natronlauge, läßt erkalten, schüttelt mit Aether aus, läßt den ätherischen Auszug bei niedriger Temperatur verdunsten und erfährt so das Gewicht der Kohlenwasserstoffe. Die alkalische Lösung wird mit gesättigter Kochsalzlösung behandelt, wodurch die fettsauren Natriumsalze als Seife ausgeschieden werden. Man schüttelt um und filtrirt; falls die Seife nicht leicht coagulirt, giebt man ein wenig in Wasser gelöste Palmöl- oder Talgseife hinzu. Der Niederschlag wird zweimal mit starker Salzlösung ausgewaschen, sämmtliche Filtrate gesammelt und zu einem Liter aufgefüllt. 100 ccm der Flüssigkeit (= 0,5 g Seife) werden in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, titrirtes Bromwasser zugegeben und gut geschüttelt. Man setzt Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb geworden ist. Wenn die Seife mit krystallisirter Carbolsäure fabricirt worden war, so fällt der Niederschlag in schneeweißen, krystallinischen Flocken aus; war aber hauptsächlich Kresol (etwa „Calvert's Carbolsäure Nr. 5") angewendet worden, so ist er milchig und scheidet sich schwer ab. Zuweilen ist es in diesem Falle nützlich, ein bekanntes Gewicht reinen (krystallisirten) Phenols zuzusetzen, da sich der Niederschlag dann schnell absetzt und die Gelbfärbung leichter erkannt wird.

Als Bromlösung benutzt man eine Mischung von gesättigtem Bromwasser mit dem doppelten Volum Wasser, welche ungefähr 1 Proc. Brom enthalten wird. Man verbraucht sie aus einer Mohr'schen[2]) Bürette, welche nicht ganz dicht verschlossen ist; die letzten Cubikcentimeter in der Bürette werden nicht verwendet. Unmittelbar vor oder nach dem Titriren muß die Bromlösung auf Carbolsäure eingestellt werden, und zwar mit einer Lösung von Calvert's Nr. 2 oder Nr. 5, je nach der in der Seife enthaltenen Qualität. Zu diesem Behufe löst man 0,5 g der betreffenden Carbolsäure und 5 g carbolfreie Seife in 20 ccm 10 proc. Natronlauge, fällt, wie angegeben, mit Salzsäure aus, füllt das Filtrat zu einem Liter auf und titrirt 100 ccm des Filtrates mit der Bromlösung. Das verbrauchte Volum derselben entspricht 0,050 g Theersäure.

Zur Controle säuert man den Rest der von der ausgesalzenen Seife abfiltrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und versetzt mit Bromwasser in geringem Ueberschuß; dann schüttelt man mit Schwefelkohlenstoff (zuerst 5 bis 10 ccm, später je 5 ccm) aus, bis dieser sich nicht mehr roth oder gelb färbt, und läßt ihn verdunsten. Hierbei hinterbleiben die Bromverbindungen der Phenole; dasjenige des reinen Phenols (krystall. Carbolsäure) bildet lange, fast farblose Nadeln, deren Gewicht, mit 0,281 multiplicirt, annähernd den

[1]) Wir glauben nicht, daß irgend erhebliche Mengen von Natriumverbindungen der Phenole in der Seife vorkommen können. Was man bei Seifenanalysen als „freies" Alkali bezeichnet, ist, mit Ausnahme der Schmierseifen, so gut wie ausschließlich kohlensaures Natron, welches durch Phenole nicht zersetzt wird. —
[2]) Sicher besser aus einer Glashahnbürette

Betrag an Phenol angiebt; dasjenige des Kresols (aus roher Carbolsäure, z. B. Calvert's Nr. 5) ist tief gelb, orange oder roth und zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren. Vergl. jedoch S. 561 und 564.

Zur Analyse der Creoline verdünnt Weyl[1]) 10 g mit 200 ccm Wasser, säuert stark mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt kräftig, erschöpft mit Aether und behandelt das Aetherextract mit Natronlauge. Die alkalische Lösung wird wiederholt mit kleinen Aethermengen behandelt und diese Aetherextracte mit der Hauptportion vereinigt. Das Gesammt-Aetherextract, welches die Kohlenwasserstoffe enthält, wird über Chlorcalcium entwässert, filtrirt und nach vorsichtiger Beseitigung des Aethers und 24 stündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Die alkalische Lösung wird von Neuem angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und das Aetherextract behufs Abscheidung der Säuren mit Sodalösung behandelt. Die Sodalösung wird abgelassen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Das entwässerte Aetherextract wird nach dem Trocknen über Schwefelsäure gewogen. Das nach Abscheidung der Säuren durch Sodalösung übrig bleibende Aetherextract enthält die Phenole. Es wird entwässert, vorsichtig verdampft und nach 24 stündigem Stehen über Schwefelsäure gewogen. Zur Bestimmung des Natrons werden ca. 3 g in der Platinschale verkohlt, mit Schwefelsäure abgeraucht, mit Ammoncarbonat behandelt und bis zum constanten Gewichte geglüht.

Andere Methoden, auf die verwiesen werden muß, geben Beckurts und Otto[2]), G. Bodländer[3]), M. Pfrenger[4]), Helbing und Paßmore[5]) und Engler und Dieckhoff[6]). W. Reuß[7]) beschrieb ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Seife in Lysol und Creolin, das bei verhältnißmäßig einfacher Ausführung sehr scharfe Resultate liefern soll.

10 ccm Lysol werden mit Wasser auf 100 Vol. gebracht. 50 ccm dieser Lösung weiter mit Wasser auf 120 bis 150 ccm verdünnt, werden mit 10 ccm Normal-Chlorcalciumlösung versetzt, rasch durchgerührt und eine halbe bis eine Stunde bei Seite gestellt.

Von dem ausgeschiedenen fettsauren Kalk, der sich mit den ihres Lösungsmittels beraubten Kresolen vereinigt und eine gelbliche bis braungelbe, dickflüssige Masse bildet, wird quantitativ abfiltrirt und ausgewaschen, unter Durcharbeiten dieser Masse mit dem Waschwasser im Becherglase.

Filtrat und Waschwasser werden mit Ammonoxalat gefällt, das Calciumoxalat wie üblich isolirt, geglüht und gewogen. Aus der Ermittelung der überschüssig zugesetzten Chlorcalciummenge ergiebt sich genau der zur Fällung der Fettsäuren verbrauchte Rest, resp. die Menge dieser, resp. des fettsauren Alkalis.

Der naheliegende Einwand gegen diese Methode, daß die Carbonate, Sulfate und Silicate (Chloride), welche die zur Seifenbereitung Verwendung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, S. 138. — [2]) Pharm. Centralh. 1889, S. 227. — [3]) Reichs-Med. Anz. 1888, Nr. 10 u. 11. — [4]) Arch. Pharm. 1890, S. 701. — [5]) Pharm. Centralh. 1892, S. 507. — [6]) Arch. Pharm. 1892, S. 589. — [7]) Pharm. Ztg. 1894, Nr. 60.

findenden Rohätzalkalien in erheblicher Menge enthalten, diese Bestimmung hindernd beeinflussen müßten, ist unzutreffend.

Die Silicate und Carbonate der Alkalien werden durch Kresole (wie durch Carbolsäure), erstere schon in der Kälte, letztere beim Erhitzen (hier bei der Lysolbereitung) in Alkalikresolate und die betreffenden freien Säuren umgesetzt. Die Sulfate werden aber durch die große Verdünnung unschädlich, indem die große Wassermenge das gebildete Calciumsulfat gelöst erhält.

Ist die Art der Fett- oder Harzsäuren der Seifen bekannt, so ergiebt die Methode scharfe, der Wirklichkeit außerordentlich nahe kommende Resultate.

Auch W. Spalteholz[1]) beschreibt die Bestimmung der Phenole in Desinfectionsmitteln bei Gegenwart von Seifen. Man erhitzt die Lysole oder Creoline in kleinen eisernen Kesseln und treibt die Kohlenwasserstoffe und Phenole mit Wasserdampf bei einer Temperatur von nicht über 210° ab, da bei 220° schon die Seifen gespalten werden und Oleïn durch den Dampf ins Destillat mit übergeführt wird. Aehnlich verfahren Fresenius und Makin[2]), welche Phenole und Fettsäuren durch Destillation im Wasserdampfstrome trennen. Es ist fraglich, ob bei dem Verfahren von Spalteholz eine vollständige Zerlegung der Phenolalkalien eintritt; die Gegenwart von flüchtigen Fettsäuren hindert auf jeden Fall die Verwendbarkeit der beiden zuletzt genannten Methoden.

Dagegen haben Ditz und Clauser[3]) ein Verfahren angegeben, nach welchem principiell Gemische von Fettsäuren und Phenolen analysirt werden können. Für die Analyse des Lysols beschreiben sie das Verfahren folgendermaßen. Etwa 5 g Lysol werden in 100 ccm lauwarmen Wassers gelöst und zur vollständigen Bildung der Phenolalkalien 20 bis 30 ccm einer 10 proc. Natronlauge zugesetzt. Man schüttelt hierauf, bis zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe, mit Aether zwei- bis dreimal aus. Um den Aether von eventuell in Lösung gegangenen geringen Mengen Phenolalkali zu befreien, wäscht man ihn durch Schütteln mit ganz verdünnter Natronlauge nach, die man der Hauptmenge der Phenolate zusetzt. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt, einige Zeit über etwas wasserfreier Potasche getrocknet, davon abgegossen, nachgespült und der Aether vorsichtig abgedampft, der Rückstand über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die mit Aether ausgeschüttelte Lösung wird zur Vertreibung des Aethers auf dem Wasserbade erwärmt, was mit Vorsicht zu geschehen hat, da sonst leicht ein starkes Schäumen eintritt. Hierauf neutralisirt man mit Salzsäure (was an der beginnenden Trübung unschwer zu erkennen ist) und setzt zur neutralisirten, erkalteten Flüssigkeit einen Ueberschuß an Baryumchlorid, sowie eine dem Kresolgehalte annähernd gleiche Menge Barytwasser hinzu, was man durch Titration des Barytwassers mit n/10-Salzsäure leicht ermitteln kann. Die Fällung des Baryumoleates hat kalt zu geschehen, da sonst der Niederschlag desselben in sehr unerfreulicher

[1]) Chem.-Ztg. 1898, S. 58. — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896, S. 325. — [3]) Chem.-Ztg. 1898, S. 733.

Form entsteht. Nach kurzem Rühren filtrirt man rasch, da sonst zu viel Kohlensäure aus der Luft aufgenommen wird, die Kresolate dadurch zerlegt und durch das feinvertheilte Baryumcarbonat die Filterporen verstopft, sowie die Filtra selbst trübe werden. Ist der Niederschlag auf dem Filter, so wäscht man mit barythaltigem Wasser, hierauf mit kaltem und schließlich mit heißem Wasser nach. Zum Schlusse spült man den Niederschlag zweckmäßig in das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, zerlegt das Baryumoleat mit Salzsäure, filtrirt über das bereits benutzte Filter und verfährt weiter nach einer der früher angegebenen Methoden.

Obschon die von Fettsäuren befreiten Kresole im Filtrate quantitativ vorhanden sind und man sie direct nach dem Ansäuern mit Aether ausschütteln und nach dem Verdunsten des Aethers wägen könnte, empfiehlt sich ein anderes Verfahren, dessen Befolgung zu genaueren Resultaten führt. Zu diesem Behufe bringt man das angesäuerte Filtrat auf ein bestimmtes Volumen und titrirt wiederholt, um einen Mittelwerth zu erlangen, einen kleinen aliquoten Theil nach der Bromid-Bromatmethode von Koppeschaar. Rechnet man den Mittelwerth auf die Gesammtmenge um, so kennt man zunächst die Brommenge, die den Gesammtphenolen entspricht. In Folge der unbekannten Zusammensetzung dieses Gemisches und der verschiedenen Bromadditionsvermögen von Phenol und Kresolen wird als Hülfsbestimmung das Bromadditionsvermögen einer bestimmt gewogenen Menge des Gemisches eruirt. Zur Ausführung dieser Bestimmung wird eine beliebige Menge der Lösung der Phenole nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und zwei- bis dreistündigem Trocknen bei 100 bis 110° das zurückbleibende Phenolgemisch gewogen. Ein Verlust an Phenolen ist vollkommen irrelevant und für das Resultat gänzlich belanglos. Die so erhaltene wasserfreie Phenolmischung wird nun in Natronlauge oder Barytwasser gelöst, wie früher beschrieben, auf ein bestimmtes Volumen gebracht, aliquote Theile nach Koppeschaar titrirt und auf die Gesammtmenge umgerechnet. Man erhält nun Procente Phenole aus der Gleichung:

$$\text{Procente Phenole} = \frac{100 \times a \times \alpha}{b \times c}$$

a = g Brommenge, die den Gesammtphenolen entspricht,
α = g Menge der ausgeätherten Phenole,
b = g Bromadditionsvermögen derselben,
c = g Lysolgewicht.

Nach der Abscheidung des Broms durch Schwefelsäure hat man, um die Addition vollständig zu machen, eine halbe Stunde stehen zu lassen; auch beim Zurücktitriren ist vorsichtshalber nach erfolgter Entfärbung noch eine viertel Stunde zu warten, um die in der Regel eintretende Blaufärbung durch Thiosulfat gänzlich zum Verschwinden zu bringen.

Einfacher gestaltet sich die Untersuchung der Desinfectionspulver. Man bestimmt ihren Gehalt an roher Carbolsäure (der 12 bis 15 Proc. betragen sollte, oft aber weit darunter ist) durch Destillation von 100 g in einer Glasretorte und Abscheidung des öligen Destillates von dem wässerigen. Ersteres

sollte wenigstens mit Natronlauge geprüft werden (nach S. 515), da es oft zur Hälfte aus werthlosen, indifferenten Theerölen besteht. Das wässerige Destillat enthält freilich auch noch Phenole, so daß eine Bestimmung derselben mit Brom kaum zu umgehen ist. Die mit Kalk bereiteten Desinfectionspulver muß man vor der Destillation mit Schwefelsäure eben sauer machen.

Besondere Vorschriften zur Untersuchung von carbolsäurehaltigen Desinfectionspulvern geben Williams[1]), Muter und de Koningh[2]), welche Staveley[3]) kritisirt.

Nach E. Swoboda[4]) giebt das folgende, von ihm ausgearbeitete Verfahren hinreichend genaue und constante Resultate.

20 g werden mit 50 ccm 20proc. Kalilauge in einem ca. 1 Liter fassenden Kolben tüchtig durchgeschüttelt, die Flüssigkeit nach 10 bis 15 Minuten Stehen zu 1 Liter aufgefüllt und gut durchgemischt. Nach weiterem ½- bis einstündigem Stehen ist die Flüssigkeit geklärt, und hat sich das vorhandene Theeröl an der Oberfläche derselben angesammelt. Nun werden mittelst Pipette ca. 50 ccm aus der Mitte der klaren Flüssigkeit entnommen und hiervon die zuerst ablaufenden 25 ccm zur Phenolbestimmung verwendet. Diese erfolgt nach Koppeschaar in der bekannten Weise durch Zusatz von Bromlösung, Salzsäure und Jodkalium und Titrirung des frei gewordenen Jods mit Natriumbisulfit. Die Multiplication der von der Carbolsäure gebundenen Brommenge mit der Zahl 39,16 ergiebt direct den Procentgehalt der verwendeten 20 g Substanz an sogen. activen Phenolen. Vergl. jedoch auch Ditz und Cedivoda, S. 564.

Naphtalin.

Das Naphtalin ist einer der in größter Menge vorkommenden Bestandtheile des Steinkohlentheers, welcher davon selten unter 5 Proc. und zuweilen bis 10 Proc. enthält. Große Mengen davon erhält man im rohen Zustande, meist unabsichtlich, durch Abkühlung des Kreosotöles, dessen erste Antheile oft fast vollständig erstarren. Dieses rohe Naphtalin galt früher für eine große Belästigung, da die Consumenten des Kreosotöles es nicht haben wollten und sonst keine Verwendung dafür bestand. Selbst jetzt kann man das Naphtalin des Theers manchmal zum Theil nicht anders als durch Beimischung zum Kreosotöl oder zum Verbrennen benutzen; doch besteht schon eine ziemlich bedeutende Nachfrage für Färbenfabrikation und zum Gas-Carburiren (vergl. Schluß dieses Capitels), und werden daher große Mengen von Naphtalin für diesen Zweck aus dem Kreosotöle gewonnen und je nach dem Zwecke der Verwendung besonders gereinigt.

Livesey und Kidd (Amer. Pat. Nr. 258 778) wollen dies in gründlicherer Weise dadurch thun, daß sie das Schweröl in einem geschlossenen Kessel erhitzen und einen Luftstrom über die Oberfläche des Oeles leiten. Die Luft

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 826. — [2]) The Analyst 1887, p. 191; Chem.-Ztg. 1887, Rep., S. 238. — [3]) Chem.-Ztg. 1889, S. 1126. — [4]) Ibid. 1891, S. 1041.

reißt das Naphtalin mit etwas Oel fort, die in einer Kammer condensirt werden. Die condensirte Masse wird unmittelbar zur Fabrikation eines zur Carburirung von Luft oder Gas brauchbaren Artikels benutzt, indem man sie wieder schmilzt und in mit kaltem Wasser umgebene Formen gießt, die wie Kerzenformen aussehen, aber oben weiter sind. Die Stangen werden sofort nach dem Erstarren aus den Formen herausgenommen, und das ganz an der Oberfläche befindliche Oel wird abgewischt, ehe es wieder in das Naphtalin einsickern kann. Ohne die plötzliche Abkühlung mit Wasser würde es sich gar nicht abscheiden.

Dieses Verfahren kann bestenfalls nur ein sehr schlecht raffinirtes Naphtalin ergeben. In Europa wenigstens ist jetzt nur ein solches Naphtalin verkäuflich, welches an der Luft nicht leicht roth wird, und dies kann man nur durch sorgfältigere Behandlung erreichen, nämlich durch Heißpressen, chemisches Waschen und Destillation.

Das Heißpressen des Rohnaphtalins ist vielleicht der wichtigste Theil seiner Raffinirung; manche behaupten sogar, daß man es so ausführen könne, daß eine chemische Waschung vor der Destillation unnöthig sei. Man führt es in Pressen mit hohlen, durch Dampf geheizten Platten, wie Stearin- oder Anthracenpressen aus; vergl. S. 443. Natürlich hängt viel von richtiger Regulirung der Temperatur ab. Je höher sie ist, um so besser entfernt man die Verunreinigungen, aber mit ihnen wird dann auch viel Naphtalin fortgehen, lange, ehe sein Schmelzpunkt erreicht ist, weil seine Löslichkeit in den begleitenden Oelen bei höherer Temperatur rasch ansteigt.

Man kann auch so operiren, daß man die unreine Masse auf eine gewisse Temperatur erwärmt und dann preßt oder centrifugirt; aber dies wirkt nicht so gut wie eine Presse mit Dampfheizung, wie beim Anthracen ausgeführt worden ist (S. 443).

Man ist jetzt so weit gekommen, daß man aus dem sich aus dem Kreosotöl abscheidenden Rohnaphtalin ohne große Kosten einen vollständig reinen Artikel machen kann, und manche Arbeiter ziehen dieses Rohnaphtalin sogar dem reineren aus dem Carbolöl vor; aber in anderen Fabriken benutzt man ausschließlich das letztere.

Man stellt dieses Reinnaphtalin zuweilen aus demselben Oele dar, welches zur Gewinnung des Phenols dient, und zwar nach Ausziehung der Phenole durch Natronlauge. Es ist dieses auch sehr rationell, da man ja eine der kostspieligen Reinigungsarbeiten auf diesem Wege schon zu einem anderen Zwecke vorweg nimmt. In der That, wenn man die vom carbolsauren Natron abgenommenen Oele (S. 519) aus einer Leichtblase destillirt, so kommt zwar noch etwas leichtes Oel hinüber, später aber fast ganz reines Naphtalin. Man merkt dies daran, daß beim Vermischen einer Probe des Destillates mit kaltem Wasser nicht mehr ein über dem Wasser stehendes Oel, sondern weiße, im Wasser schwebend bleibende Krystallmassen erhalten werden. Man wechselt jetzt die Vorlage und destillirt nun mit allen den unten zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln, um eine Verstopfung durch das fest werdende Naphtalin zu verhüten. Der Inhalt der Vorlage ist ein rein weißer Krystallbrei, aus

welchem man das Naphtalin nach dem Erkalten durch Pressen in einer geheizten Presse gewinnt (s. o.). Die Menge des auf diese Weise resultirenden Naphtalins ist indessen nur gering, da der größte Theil desselben sich schon beim Erkalten des nicht redestillirten Carbolöles ausgeschieden hat. In größeren Fabriken vereinigt man auf alle Fälle die sowohl direct aus den Oelen der ersten Destillation (Kreosotöl, Carbolöl) sich ausscheidenden Mengen von Rohnaphtalin, als auch die aus redestillirten, aber noch nicht chemisch gereinigten Oelen und verarbeitet sie zusammen.

Gleichgültig, welcher Provenienz das Rohnaphtalin ist, muß es vor der chemischen Reinigung möglichst von Oelen befreit worden sein. In ganz roher Weise geschieht dies zunächst durch Abtropfenlassen auf perforirtem Boden, oder auch durch so langes Lagern in Haufen auf cementirtem Boden, bis kein Oel mehr unten abfließt. Das Naphtalin enthält nunmehr noch ungefähr 10 bis 15 Proc. flüssige Bestandtheile, die man in manchen Fabriken größtentheils durch Centrifugiren entfernt, was bei der grobkrystallinischen Beschaffenheit des Rohnaphtalins wenig Schwierigkeiten macht. Manche Fabriken ziehen dem Schleudern ein hydraulisches Pressen in Säcken bei gewöhnlicher Temperatur auf etwa 200 Atm. vor. Eine große englische Fabrik unterläßt diese Arbeit und unterwirft gleich das abgetropfte Rohnaphtalin einer ersten Destillation, wobei 10 Proc. als Vorlauf genommen und die nachfolgenden 70 Proc. in offene Fässer gefüllt werden; den Rest von 20 Proc. verwirft man.

Die Fässer bleiben acht Tage lang an einem luftigen, kühlen Orte stehen; dann wird der innere, ölhaltige Kern ausgestochen und der harte, äußere Ring von Rohnaphtalin, welcher jetzt fast ölfrei geworden ist, weitere acht Tage auf einer schiefen Ebene gelagert, wo er den letzten Rest seines Oelgehaltes verliert, um dann direct zur Reinigung geeignet zu sein.

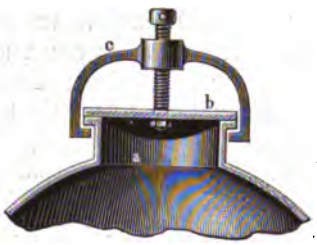
In einer anderen großen Fabrik destillirt man das Rohnaphtalin nach der ersten, kalten Pressung, nimmt einen kleinen Vorlauf von etwa 8 bis 10 Proc. ab und fängt weitere 80 Proc. als Hauptdestillat auf. Dieses unterliegt dann einer zweiten, warmen Pressung, gleichfalls auf 200 Atmosphären. Man führt dieses Pressen in der Weise aus, daß man das Rohnaphtalin in Säcke füllt, von denen jeder 15 bis 20 kg faßt, die Säcke in Wasser von 75° setzt und dann in die hydraulische Presse, paarweise neben und mit Zwischenblech über einander gelegt, einbaut. Jede Presse faßt etwa 20 bis 30 Säcke und das Pressen dauert 2 bis $2^1/_2$ Stunden. Von den steinharten Preßkuchen werden die äußeren, öligen Ränder mit einem scharfen Instrumente abgehauen und unterliegen einer neuen Pressung; die harten inneren Stücke dagegen gelangen zur chemischen Reinigung.

Die Destillirblasen sind flache, schmiedeeiserne Blasen von 1000 kg oder mehr Inhalt, geheizt durch ein directes Feuer mit Schutzgewölbe gegen die Stichflamme, versehen mit Mannloch, Sicherheitsventil und einem sehr hohen (bis 2 m) Helm, welchen man noch mit besonderen Einrichtungen zur Dephlegmirung versehen kann, der aber schon durch Luftkühlung allein in dieser Richtung wirkt.

Zur Condensation dient entweder eine einfache eiserne Schlange, ganz

wie für Theer, wobei aber dafür gesorgt sein muß, daß nicht nur das Wasser im Kühlbottich stets auf 80° erhalten wird, sondern daß auch keine scharfen Biegungen, Knie und dergl., vorhanden sind, in welchen sich bei Beendigung einer Operation erstarrtes Naphtalin ansammeln könnte, was beim Beginn einer neuen Operation natürlich Spannung in der Blase, eventuell sogar eine Explosion hervorrufen kann. Sollte sich einmal irgendwo ein Pflock von Naphtalin festgesetzt haben, ohne daß man gleich sehen kann, wo (in welchem Falle man ihn durch Aufgießen von siedendem Wasser u. dergl. leicht beseitigen würde), so wird man dies am Ausblasen des Sicherheitsventiles merken. Dann wird man natürlich sofort das Feuer ausziehen und im schlimmsten Falle die Blase von oben durch Aufgießen von Wasser abkühlen.

Fig. 156.



Ein Verstopfen des Helmrohres vermeidet man in einigen Fabriken sicher dadurch, daß man dasselbe dicht mit einem schwachen Bleirohr umwickelt, durch welches während der ganzen Destillation, und schon vorher, Dampf geleitet wird.

Statt eines eigentlichen Sicherheitsventiles, welches sich leicht verstopfen könnte und am Ende nicht schnell genug functionirt, dient besser eine Einrichtung, wie die in Fig. 156 angedeutete. Auf der Blase sitzt ein 30 cm weiter Rohrstutzen *a* mit Flansch, bedeckt mit einer Gußeisenscheibe *b*. Ein Hanfkranz zwischen beiden und das Gewicht von *b* genügen zur Dichtung, ohne daß die Schraube des Bügels *c* angezogen würde. Letzterer sitzt im Gegentheile lose auf und hat nur den Zweck, daß bei etwa zu großer Spannung in der Blase der Deckel *b* nicht gewaltsam fortgeschleudert, sondern nur so weit gehoben wird, als es sein Spielraum im Bügel *c* erlaubt, und nun den Dämpfen Austritt gestattet.

Fig. 157.

Nach Watson Smith wäre es einfacher und besser, nur ein Loch im Deckel der Blase anzubringen, das mit einem Korkpfropfen verschlossen ist, welcher, wenn Druck entsteht, herausgeblasen wird. Für große Blasen reicht dies keinesfalls aus; vergl. auch S. 322 und 347.

Um jede Verstopfungsgefahr zu vermeiden, arbeiten andere Fabriken ohne Kühlschlange, nur mit Luftkühlung oder etwas dem Entsprechenden. Fig. 157 zeigt den dazu dienenden Apparat. Die Dämpfe gelangen durch das Rohr *a*, in welchem das Dampfrohr *bb* liegt, in den Eisenblechcylinder *d*. Gegen-

über dem schief eintretenden Rohre *a*, in dessen Verlängerung, liegt das Rohr *c*, durch welches das Dampfrohr *b* austritt. Hierdurch wird verhütet, daß sich *a* verstopfen kann; *c* dient zugleich als Reinigungsstutzen. Der Cylinder *d* steht zu zwei Dritteln in einem weiteren oben offenen Cylinder *e*; wenn nämlich die Luftkühlung nicht ausreicht, so berieselt man *d* von oben mit Wasser, welches sich in *e* ansammelt und fortläuft. Man hält aber absichtlich die Temperatur in *d* so hoch, daß das Naphtalin darin geschmolzen bleibt und durch *e* ausläuft. Man fängt es in flachen, eisenblechenen Schalen auf, wo es zu Kuchen erstarrt, die ohne Weiteres zerbrochen und verpackt, nöthigenfalls aber noch einmal hydraulisch gepreßt werden.

Beim Destilliren des Naphtalins kommt fast immer zuerst etwas Wasser und kleine Mengen von leichten Oelen, stets aber auch von vornherein Naphtalin hinüber. Wenn das Thermometer im Dampfe auf 210° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das bis etwa 230°, allenfalls 235° Uebergehende als reines Naphtalin auf. Dann hält man entweder mit der Destillation inne und giebt den Rückstand zum Schweröl, oder man destillirt weiter in eine andere Vorlage, um das jetzt kommende, unreine Naphtalin wieder zu reinigen. Uebrigens geht, abgesehen von der Verstopfungsgefahr, die Destillation sehr leicht und schnell von statten.

Die chemische Waschung muß, wenn das Material nicht schon vorher zur Gewinnung der Phenole so behandelt worden war, mit der Einwirkung von Natronlauge anfangen, die man hierbei beliebig stark nehmen kann. Man muß dazu verschlossene eiserne Gefäße anwenden, welche durch einen Dampfmantel oder eine Schlange über den Schmelzpunkt des Naphtalins (79°) erhitzt werden können und am besten mit einem mechanischen Rührwerke versehen sind. Bei sehr unreinem Naphtalin müßte man vielleicht diese Behandlung mehrmals wiederholen. Jedenfalls muß man das geschmolzene Naphtalin längere Zeit mit der Lauge durchrühren, dieselbe, welche sich unter dem Naphtalin sammeln wird, ablassen, und dann mehrmals mit heißem Wasser auswaschen, welches, sobald es rein ist, über dem Naphtalin stehen wird.

Bei den besseren Sorten des Rohnaphtalins, vor allem also dem nach S. 578 destillirten, kann man die alkalische Behandlung ganz ersparen und gleich mit der Schwefelsäure anfangen, welche im concentrirten Zustande ja ohnehin ebenfalls die Reste von Phenolen als Sulfosäuren entfernen wird. Nach Bohl[1]) soll man Schwefelsäure von 45° B. anwenden. Nach anderen Erfahrungen wirkt diese viel zu wenig energisch; man muß vielmehr mindestens 60grädige Schwefelsäure nehmen. Noch besser wirkt 66grädige Schwefelsäure; doch löst diese bei der Temperatur der Einwirkung schon sehr merkliche Mengen von Naphtalin mit auf, was eine Minderausbeute, aber sehr gute Qualität von Naphtalin zu Wege bringt. In einigen Fabriken wäscht man erst mit verdünnter, darauf mit concentrirter Säure. Im Großen genügen 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure.

Die Mischung mit Schwefelsäure findet in gußeisernen Cylindern mit

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 102, 29.

Dampfheizung durch eine Bleischlange und Rührwerk statt. Das Sublimiren von Naphtalin kann dabei ziemlich lästig sein. Hierauf folgt mehrmaliges Auswaschen mit Wasser und zuletzt mit schwacher Natronlauge, zur Entfernung aller Säure, worauf das gereinigte Rohnaphtalin in die Reindestillirblase von genau derselben Einrichtung, wie die Rohdestillirblase, geschafft wird.

Die erwähnte englische Fabrik hält eine vorgängige Oxydation durch Kaliumbichromat für nöthig. Man setzt zum geschmolzenen Naphtalin (Charge 1200 kg) 1 Proc. Bichromat nebst der nöthigen Menge 60 grädiger Schwefelsäure und läßt zwei Stunden agitiren. Nachher giebt man wenig Wasser zu, läßt noch eine halbe Stunde rühren, dann zwei Stunden absitzen und zieht die grüne Lösung am Boden sorgfältig ab. Jetzt kommt erst die Reinigung mit Schwefelsäure von 66° Bé., und hierauf das Waschen mit verdünnter Natronlauge und zuletzt mit reinem Wasser, dem man zur besseren Scheidung so viel Glaubersalz zusetzt, daß das specifische Gewicht der Lösung beträchtlich höher ist, als das des geschmolzenen Naphtalins. Eine vorgängige Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure hat auch Lunge sehr gute Dienste geleistet, und zwar setzte er bei der Behandlung mit Schwefelsäure (60- oder 66 grädiger) einige Procent regenerirten Braunstein („Weldonschlamm") zu, und erhielt nach dem Destilliren ein Product, welches sich nach mehreren Jahren noch völlig weiß erhalten hat, während die besten damals erhältlichen Producte deutscher Fabriken daneben roth geworden sind. Andere Oxydationsmittel, selbst gewöhnlicher fein gepulverter Braunstein, leisten denselben Dienst, wie anderweitig angestellte Versuche gezeigt haben. Im Großen schmilzt man am besten das Naphtalin in einer Pfanne mit Dampfmantel, mischt es mittelst eines Rührwerkes sehr gründlich mit etwa 5 Proc. fein gemahlenem Braunstein und setzt allmälig, oder in zwei Portionen, 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure zu, worauf man noch eine halbe bis eine Stunde rührt. Bei Naphtalin aus bereits gewaschenem Carbolöl kann eine alkalische Waschung ganz wegfallen.

Bei dem heutigen, außerordentlich billigen Preise für nahezu chemisch reines Naphtalin (ca. 15 Mk. pro 100 kg) kann man keinen großen Aufwand an Chemikalien für die Reinigung machen. Thatsächlich arbeiten auch die meisten Fabriken nur mit Schwefelsäure und ganz geringen Mengen Natronlauge, welche mehr den Zweck hat, das raffinirte Product zu entsäuern, als Phenole und sogen. Brandharze, welch letztere in dem einmal destillirten Producte überhaupt nicht vorkommen, zu entfernen.

Zur zweiten Destillation des Naphtalins dient in der mehrfach citirten englischen Fabrik eine liegende Blase von 2000 kg Fassungsraum, welche eine Colonne von 14 Becken trägt. Das Kühlrohr ist 10 m lang, bei einer lichten Weite von 5"; ein besonderer Kühler soll dadurch überflüssig sein und das Naphtalin so destilliren, daß es beim Austritt aus diesem Rohre fast gar nicht sublimirt. In deutschen Theerdestillationen bedient man sich unseres Wissens nirgends einer Colonne, legt dagegen den größten Werth auf eine sorgfältige erste Destillation und warmes Pressen.

Die Reindestillation des Naphtalins ergiebt zunächst einen kleinen, wässerigen Vorlauf, der für sich aufgefangen wird. Die nachfolgenden 50 Proc.

der Füllung sind bei guter Reinigung direct in Fässer abziehbar, welche mit Papier ausgeleimt sind, um nach dem Erstarren in den Handel gebracht zu werden. Man zieht so lange ab, als eine Probe, auf einem Uhrglase erstarrt und mit wasserheller 66grädiger Schwefelsäure übergossen, diese nicht gelb färbt, und sich beim Erhitzen damit mit höchstens schwach gelbbrauner Farbe löst. Unter Berücksichtigung der Abfälle, welche immer wieder mit verarbeitet werden, erzielt man eine Ausbeute an Reinnaphtalin von etwa 70 Proc.

Das destillirte Naphtalin wird stets aus dem Kühlapparate in flüssiger Form auslaufen gelassen, manchmal auf eine große Metallplatte oder in eine niedrige, flache Pfanne, wo es erstarrt und dann in kleine Stückchen zerbrochen und zu Pulver gemahlen wird. Zuweilen wendet man auch kleine Formen zum Gießen an. Das für das Albo-Carbon-Licht (s. u.) bestimmte wird in Stangen, ähnlich wie raffinirter (Stangen-) Schwefel, gegossen. Dies geschieht vermittelst etwas conischer Formen aus Hartholz, oder auch durch eine den Kerzenformmaschinen ganz ähnliche Maschine. Eine specielle Maschine dafür ist von Neujean patentirt worden (D. R.-P. Nr. 36708).

Wo große Mengen von Naphtalin raffinirt werden, können die von dem flüssigen Naphtalin in den Formen vor dem Erstarren aufsteigenden Dämpfe die Umgebung belästigen. Man vermeidet dies, wenn man die als Form dienende Pfanne mit einem hydraulischen Randverschluß versieht und sie mit einem darin eintauchenden Deckel, der an einem Krahne hängt, bis zum Erkalten bedeckt hält. Die Vorrichtung ähnelt den Reinigungskästen der Gasfabriken.

Zum Raffiniren des Rohnaphtalins sind noch einige andere Vorschläge gemacht worden, die, wie es scheint, keinen Eingang in die Technik gefunden haben. Der Vollständigkeit halber seien dieselben hier mitgetheilt.

G. Linck (D. R.-P. Nr. 35168) preßt Rohnaphtalin wiederholt hydraulisch, destillirt und behandelt das Destillat in einem gußeisernen Rührapparate, ähnlich den für die Nitrobenzolfabrikation gebräuchlichen, mit einer Lösung von Seife bei 85°. Der größte Theil der Masse löst sich auf; die Mischung wird in hölzerne Gefäße abgelassen, durch kaltes Wasser abgekühlt, in einer Centrifuge entwässert, gewaschen und destillirt. Das Naphtalin geht jetzt beinahe chemisch rein über, als eine wasserhelle Flüssigkeit, welche zu einer großflockigen, schneeweißen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Verunreinigungen des Rohnaphtalins bleiben in der Mutterlauge zurück.

Ein anderes Verfahren hat sich Dehnst[1]) patentiren lassen. Nach ihm lassen sich die Verunreinigungen, welche die Reindarstellung des Naphtalins erschweren, durch eine Behandlung mit Schwefel in der Siedhitze (170 bis 175°) in hochsiedende Körper überführen, und dann leicht von dem Naphtalin durch Destillation trennen. Letzteres soll dabei unverändert bleiben. Je nach der Reinheit des Rohnaphtalins schwankt die Menge des erforderlichen Schwefels zwischen $^1/_2$ bis 1 Proc. vom Gewichte des zu reinigenden Naphtalins.

Stenhouse und Grove[2]) erhitzen das anderweitig schon gereinigte

---

[1]) D. R.-P. Nr. 47364, 1888. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 683.

Naphtalin mit einigen Procent Schwefelsäure auf 180°, destilliren die entstehende schwarze Masse in einem Dampfstrome und wiederholen dies, bis das Product sich bei 100° in einem Ueberschusse von Schwefelsäure ohne jede Färbung auflöst. Dieses, für wissenschaftliche Zwecke von ihnen angewendete Reinigungsverfahren würde sich im Großen kaum bezahlt machen; namentlich wäre die Sublimation des mit Säure gemischten Naphtalins eine unangenehme Operation.

Das destillirte reine Naphtalin findet hauptsächlich Anwendung in der Anilinfarbenindustrie zur Herstellung der Naphtole und Naphtylamine und deren Sulfosäuren, sowie der Phtalsäure ꝛc. Für gewisse Zwecke, namentlich für den medicinischen Gebrauch und als insectenvertilgendes Mittel (Mottenpulver), wird es mit Vorliebe in Schuppen, weniger in Stücken und Pulver verlangt. Es giebt zwei Wege, ein derartiges Product herzustellen: das Umkrystallisiren des schon chemisch reinen, destillirten Naphtalins aus einem geeigneten Lösungsmittel, sowie die Sublimation.

Als Lösungsmittel beim Umkrystallisiren des Naphtalins dienen in der Regel leichte Petroleumdestillate, welche beträchtliche Mengen davon aufzunehmen vermögen. Man führt die Operation in emaillirten, mit Rückflußkühlern versehenen Gefäßen aus, welche durch Dampf geheizt werden können. Man läßt die Lösung entweder in diesen Gefäßen direct erkalten oder zieht sie in geschlossene, ähnliche Gefäße ab, die am Boden einen Hahn besitzen, durch welchen die Mutterlauge von den Krystallen abgezogen werden kann.

Letztere werden, nachdem sie fast nichts Flüssiges mehr abgeben, in einer Centrifuge geschleudert, und an der Luft getrocknet. Je derber die Blättchen sind, desto weniger Verlust hat man beim Trocknen an Lösungsmittel und Naphtalin und desto gesuchter ist auch die Waare.

An einigen Orten soll zum Umkrystallisiren des Naphtalins mit großem Vortheile auch Amylalkohol verwendet werden, wobei man fast keinen Verlust an Lösungsmittel durch Verdunstung haben soll.

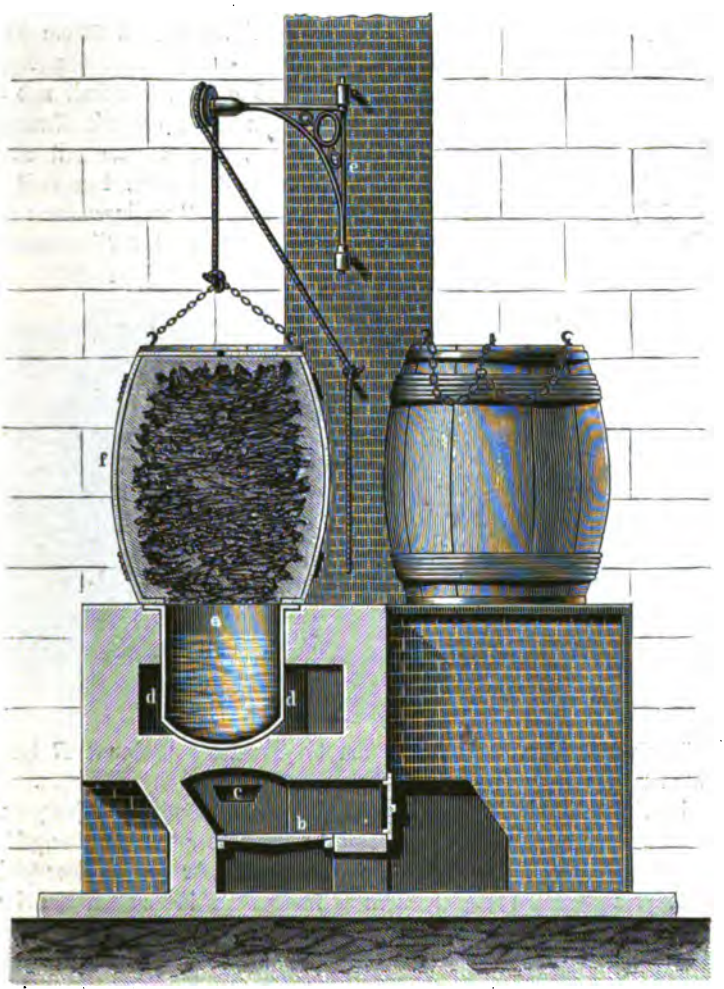
Zur Darstellung von sublimirtem Naphtalin braucht man nicht von der chemisch reinen, destillirten Waare auszugehen; man gelangt vollkommen zum Ziele, wenn man das mit Säure und Lauge in der beschriebenen Weise raffinirte Product in die Apparate einfüllt.

Die Sublimation erfolgt in kleinem Maßstabe in dem (nach Wurtz) in Fig. 158 dargestellten Apparate.

a ist ein Kessel zum Schmelzen des Naphtalins, geheizt durch das Feuer auf dem Roste *b*, den Fuchs *c* und die Züge *dd*. Auf den Kessel paßt eine an Ketten und einem kleinen Krahne *e* aufgehängte Tonne *f*, in deren oberem Deckel sich ein kleines Loch zum Entweichen der Luft befindet. Das Naphtalin sublimirt in die Tonne hinein, setzt sich in Krusten an den Wänden derselben fest und wird nach Beendigung der Operation und nachdem die Tonne durch den Krahn seitwärts gerückt worden ist, herausgeschlagen. Man darf nicht so stark feuern, daß es schon während der Operation in der Tonne schmilzt und wieder hinabläuft.

Für größeren Betrieb ist der Apparat Fig. 159 (a. f. S.) bestimmt. *a* ist eine flache eiserne Pfanne, etwa 3 m lang, 2 m breit und 1 m tief. Auf ihrem Boden liegt die Schlange *b* für gespannten Dampf. Bedeckt ist die Pfanne mit dem schief ansteigenden hölzernen Dache *c*, dessen unterer Theil sich um

Fig. 158.

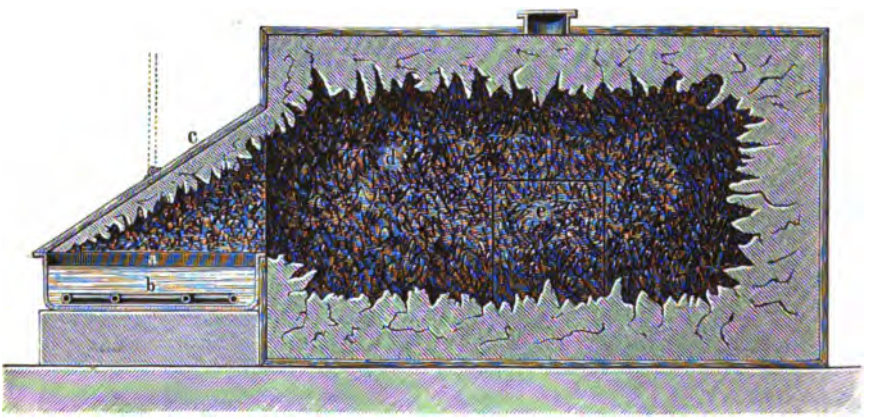


Angeln in die punktirte Stellung zurücklappen läßt. Daran schließt sich eine hölzerne Kammer *d*, etwa 5 m lang, 3 m breit und 1,5 m hoch mit der Einfahrthür *e* und einer Klappe im Deckel als Sicherheitsventil. Die Hitze des indirecten Dampfes in der Schlange *b* genügt zur Sublimation; man darf keinenfalls so hoch erhitzen, daß Destillation eintreten könnte. Das in *d* sich ansammelnde Naphtalin wird immer nach einigen Tagen herausgeschafft.

Ausführlich beschreibt Hirsch[1]) die Darstellung des sublimirten Naphtalins. Sein Reinigungsverfahren für das Rohnaphtalin bietet wenig Empfehlenswerthes, da es eine doppelte Sublimation erfordert, die bei den hier beschriebenen, im Großbetriebe üblichen Verfahren umgangen werden kann. Dagegen entspricht die von ihm gegebene Einrichtung durchaus der in der Praxis üblichen.

Die Sublimationskammer *A* (Fig. 160) ist ein, aus einem 30 cm starken Mauerwerke aufgeführter, wegen der bei freier Feuerung hohen Feuersgefahr am besten vollkommen freistehender Bau und ist 5 m lang, 3 m breit und 3 m hoch. Auf dem Mauerwerke ruht ein leichter Dachstuhl, der mit Dachpappe eingedeckt und im Innern der Kammer verschalt, verrohrt und mit Mörtel verputzt wird. *B* ist eine schmiedeeiserne Pfanne, 3 m lang, 1 m breit und 50 cm tief, die über das Schutz- resp. Gittergewölbe *C* so eingemauert wird, daß die Feuergase aus dem Heizraume durch *D*, unterhalb des Gittergewölbes,

Fig. 159.



nach rückwärts streichen, dort in die um die Sublimationspfanne *B* herumführenden Füchse *E* aufsteigen, um sodann durch die Esse zu entweichen. Die Esse wird einfach in die an einer Stelle auf 48 cm verstärkte Umfassungsmauer der Sublimationskammer verlegt und bloß 1 m hoch über das Dach aufgeführt.

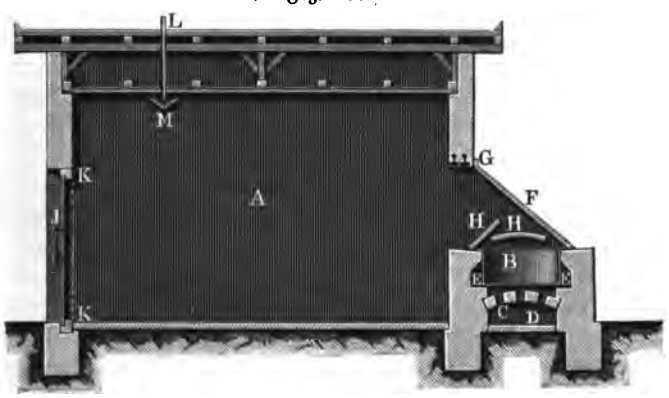
In dem Fuchse *E* bringt man eine von außen mehr oder weniger schließbare Klappe an, um den Zug reguliren zu können. *F* ist eine um ihre Axe *G* drehbare, mit Eisenblech von innen und außen beschlagene Holzthür, welche während des Sublimirens nur mit Lehm verkittet zu werden braucht. Das Füllen und Entleeren der Pfanne geht bei gehobener Thür sehr rasch und ohne Verunreinigung der Sublimationskammer von statten. *HH* sind zwei oberhalb der Pfanne angebrachte, mit Eisenblech beschlagene Holzdeckel; dieselben sind leicht auszuheben und ruhen auf Eisenspangen, die in den beiden, die Thür *F* abschließenden Seitenmauern befestigt sind. Wie bei der Destillation

[1]) Chem.-Ztg. 1884, S. 839.

die Dephlegmatoren, wirken hier diese beiden Deckel; indem sich die von den Naphtalindämpfen mitgerissenen Dämpfe der schwerer siedenden Theeröle an den Flächen condensiren und in die Pfanne zurückfließen. *J* ist eine gleichfalls mit Eisenblech beschlagene Holzthür, welche in einem Falze des Thürstockes ruht und beim Ausräumen des Naphtalins aus der Kammer ausgehoben werden kann; während des Betriebes wird die Thür auch nur mit Lehm verdichtet. *L* ist ein eisernes, 8 cm starkes Luftrohr, welches im Innern der Kammer ca. 10 cm über den Verputz vorsteht und über das Dach um ca. 50 cm hinausragt. An dem Luftrohre *L* hängt die Schale *M*, welche zum Auffangen des sich im Luftrohre condensirenden Wassers dient.

Man findet wohl die Angabe, daß man das Naphtalin vor der Sublimation mit Sand mengen solle; dies ist aber ganz unnöthig.

Fig. 160.



Manche ziehen direct in die Masse eingeblasenen Dampf dem indirecten Dampfe vor. In diesem Falle muß zwischen der Pfanne nnd der Sublimationskammer ein Zwischenraum zum Auffangen des sich condensirenden Wassers mit ein wenig Naphtalin angebracht sein.

Man hat auch versucht, die Sublimation statt mit Dampf (indirectem) durch einen heißen Luftstrom, welcher durch einen Ventilator eingeblasen wurde, zu bewirken, hat dies aber als unvortheilhaft wieder aufgeben müssen. Bei Anwendung von gewöhnlicher Luft tritt leicht Entzündung ein, und vorgängige Entfernung des Sauerstoffs durch glühende Kohlen ist theuer; dabei ist auch die Condensation schwerer als bei Dampfheizung.

Nach einem Patente von Tammann[1]) läßt sich Naphtalin und verschiedene seiner Homologen auch aus den Reinigungssäuren der Petroleumraffinerien gewinnen. Es erscheint ausgeschlossen, daß das Verfahren jemals auf das Naphtalin selbst angewendet werden könnte und ist wohl nur mit Rücksicht auf die dabei erhaltenen Di- und Trimethylnaphtaline von Interesse.

[1]) D. R.-P. Nr. 95579; Chem. Ind. 1898, S. 103; Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 46.

Untersuchung des Naphtalins.

Die Eigenschaften des reinen Naphtalins siehe S. 171. Im Handel wird heute das Naphtalin von fast chemischer Reinheit verlangt. Es soll ohne Rückstand flüchtig sein, genau bei 79° schmelzen und bei 217 bis 218° sieden.

Man überzeugt sich davon, ob sich das Naphtalin an der Luft und dem Lichte weiß halten wird oder nicht, wenn man Proben mit Schwefelsäure und Salpetersäure anstellt. Beim Auflösen in concentrirter heißer reiner Schwefelsäure soll das Naphtalin nur eine schwach violette oder ganz hellrosa Farbe erzeugen; solches, welches dabei absolut keine Färbung gegeben hätte, wenn man etwas größere Mengen anwendete, ist uns bis jetzt noch nicht vorgekommen. Selbst renommirte Naphtalinsorten geben manchmal noch eine ziemlich rothe Lösung, was ihre unzulängliche Reinheit beweist. Die Salpetersäureprobe wird ausgeführt, indem man auf den Boden eines Exsiccators reine, nicht rauchende Salpetersäure giebt und die Naphtalinproben auf Uhrgläsern darüber stellt; das Ganze wird bedeckt. Wenn die Proben wenigstens eine halbe Stunde, besser zwei Stunden, farblos bleiben, ist das Naphtalin gut. Weniger gute Sorten färben sich bald rosa. Nach einigen Stunden werden sie alle gelb, jedenfalls durch Bildung von Nitronaphtalin.

Phenole kann man im Naphtalin nachweisen, indem man es mit verdünnter Natronlauge kocht, abkühlt, filtrirt und zum Filtrate Bromwasser und Salzsäure setzt, was alle vorhandenen Phenole als Bromverbindungen niederschlagen wird.

Chinolinbasen entdeckt man durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, Eingießen der Lösung in Wasser, Filtriren, Alkalischmachen des Filtrates und Destilliren, wobei die Chinolinbasen mit dem Wasser übergehen und sich durch ihren charakteristischen Geruch verrathen werden.

Häussermann (Privatmittheilung) hebt hervor, daß selbst ein mehr als hinreichendes Waschen mit Säure und Alkali das Naphtalin nicht von gewissen Kohlenwasserstoffen befreit, welche weder den Siedepunkt, noch die anderen äußeren Eigenschaften des Naphtalins verändern, aber sich in der späteren Fabrikation von Naphtylamin, Naphtol u. s. w. bemerklich machen. Diese Verunreinigungen sind nur durch gewisse Lösungsmittel zu entfernen, und es scheint, als ob das jetzt meist ausgeübte Heißpressen des Naphtalins ebenfalls auf ihre Entfernung hinwirke.

Bei der Untersuchung von Waarenproben auf einen Gehalt an Naphtalin wird man fast immer von seiner Eigenschaft, mit Leichtigkeit zu sublimiren, Gebrauch machen können. In besonderen Fällen dürfte auch die folgende, von Küster[1]) gegebene acidimetrische Bestimmung von großem Werthe sein.

Digerirt man Naphtalin mit einer gemessenen Menge einer bei Zimmertemperatur gesättigten Pikrinsäurelösung auf dem Wasserbade, so verschwindet allmälig der Kohlenwasserstoff und an seiner Stelle scheidet sich die äquivalente

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1894, S. 1101.

Menge der molecularen Pikrinsäureverbindung ab, entweder sofort, oder auch erst beim Abkühlen, fast immer aber so gut wie quantitativ. Durch Titration der Pikrinsäure im Filtrate mit Lacmoid (Kahlbaum) als Indicator läßt sich schnell und sicher das gebundene Naphtalin bestimmen, da die Vereinigung nach molecularen Verhältnissen erfolgt. Das Digeriren auf dem Wasserbade muß bei der Flüchtigkeit des Naphtalins im hermetisch verschlossenen Gefäße erfolgen und es empfiehlt sich dazu folgende Anordnung:

Die zu untersuchende, naphtalinhaltige Substanz kommt mit der abgemessenen Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalte in eine kleine Kochflasche, die so groß zu wählen ist, daß sie bis etwa zum Halse angefüllt wird. Bei der Bemessung der Pikrinsäurelösung ist zu beachten, daß die für die Zimmertemperatur gesättigte Lösung etwa $^1/_{20}$-normal ist und daß nach vollendeter Umsetzung noch ein genügender Ueberschuß von Pikrinsäure in der Lösung verbleiben muß, da nur in diesem Falle die Bildung der Molecularverbindung quantitativ erfolgt.

Die Flasche muß genügend stark im Glase sein, um ohne Gefahr luftleer gepumpt werden zu können und wird mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung eine etwa 7 cm lange Glasröhre geht, die ohne große Mühe verschoben werden kann und am unteren Ende zugeschmolzen ist. Etwa $1^1/_2$ cm oberhalb dieses Endes ist ein kleines, seitliches Loch eingeblasen, so daß bei genügend tiefem Einschieben der Röhre die Flasche durch dieses leergepumpt werden kann.

Nach vollendetem Evacuiren zieht man, während die Pumpe noch saugt, die Röhre soweit empor, daß das zugeschmolzene Ende mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, wodurch die Communication des Flascheninneren mit der Umgebung unterbrochen wird. Bei sorgfältiger Zusammenstellung des Apparates hält die Flasche die Luftleere tagelang, so daß man auf dem Wasserbade erhitzen kann, ohne daß Ueberdruck in der Flasche entsteht. Ist die Umsetzung vollendet, so läßt man abkühlen und am besten über Nacht stehen. Vor dem Oeffnen der Flasche läßt man durch Einsenken der Röhre Luft in den Apparat eintreten. Man filtrirt und titrirt die Pikrinsäure im Filtrate durch eine eingestellte Lösung von Baryumhydrat zurück.

Zu beachten ist bei Ausführung dieses Verfahrens, daß auch Acenaphten, Chrysen, sowie die beiden Naphtole das gleiche Verhalten zeigen; Phenanthren dagegen nicht. Es wird sich also nur in jenen Fällen anwenden lassen, wo nicht Producte zugegen sind, die gleichfalls Pikrate bilden.

Verwendung des Naphtalins.

Das Naphtalin, welches in allen Steinkohlentheeren in wechselnden Mengen[1]) vorkommt, war früher einer der wenigst gern gesehenen Bestandtheile

[1]) Watson Smith fand den 1873 und 1874 von der städtischen Gasfabrik zu Manchester gelieferten Theer merkwürdig arm an Naphtalin, fast frei davon. In Cannelkohlentheeren fand er Naphtalin neben Paraffin. Die Angabe von Calvert, daß in Newcastler Theer 58 Proc. Naphtalin vorkommt (S. 171), ist einfach Unsinn.

des Theers. Es häufte sich schließlich immer in den zu gar nichts anderem als zur Holzimprägnation tauglichen Oelen an und wurde hier sehr lästig durch seine Krystallisation, so daß in manchen Fällen geradezu verlangt wurde, daß solche Oele gar kein festes Naphtalin enthalten sollten (vergl. S. 497 ff.). In solchen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als es mit in das Pech hineinzuarbeiten.

Zuweilen wird auch Rohnaphtalin zur Heizung, z. B. von Theerblasen, benutzt. Zu diesem Zwecke wird es geschmolzen und mittelst eines Dampfstrahles in die Feuerung eingespritzt, genau wie Theer oder Theeröle (S. 248 ff.).

Neuerdings hat die früher sehr unbedeutende Verwendung des Naphtalins als Ausgangspunkt für die Darstellung von Farbstoffen einen großen Aufschwung genommen. Zu dem Martiusgelb (Binitronaphtol) und dem Naphtalinrosa (Magdalaroth) kam zuerst 1876 die Phtalsäure (für Eosine aller Art) und seit 1878 die große Reihe der Azofarbstoffe. In den meisten Fällen braucht man für diese Farben die Naphtole, $C_{10}H_7(OH)$, namentlich das β-Naphtol, sowie die Naphtylamine und verlangt zu deren Fabrikation ein möglichst reines, an der Luft nicht roth oder mißfarbig werdendes Naphtalin; die Darstellung eines solchen ist daher jetzt in allen größeren Theerdestillationen eingeführt.

Eine der wichtigsten Verwendungen des Naphtalins war eine Zeit lang die zum Carburiren von Leuchtgas. Dies ist früher schon oft vorgeschlagen worden, z. B. von Bowditch (E. P. Nr. 2937, 1862); aber der hauptsächliche Anstoß zu dieser Industrie ist durch die Erfindungen von Livesey und Kidd, die sich später mit H. Vale associirten, gegeben. Ihr Apparat, „Albo-Carbonlicht" genannt, eignet sich besonders für kleine Flammen und soll mehr als die Hälfte des sonst für dieselbe Leuchtkraft in den besten Argandbrennern consumirten Gases ersparen; er giebt also trotz der Ausgabe für Naphtalin eine große Ersparniß. Ein Nachtheil ist es, daß, wenn der Apparat zu heiß wird, zu viel Naphtalin verdampft und die Flamme rußig wird; bei weiterer Vernachlässigung würde das Naphtalin ins Sieden kommen und der Apparat bersten.

Bei von J. Pattinson angestellten Versuchen [1]) gaben 1000 Cubikfuß Gas mit 4,63 Pfund (= 2,10 kg) Naphtalin in der Albo-Carbonlampe ebenso viel Licht als 2700 Cubikfuß Gas mit einem gewöhnlichen guten Flachbrenner, oder 1780 Cubikfuß in guten Argandbrennern.

Elster [2]) fand, daß 1 cbm Berliner Gas, carburirt mit 53 g Naphtalin, ein 20-Kerzengas ergab, wobei der Gasverbrauch pro Flamme und Stunde 100 Liter und 5 g Naphtalin betrug. Straßenlampen verbrauchten 100 bis 117 Liter Gas und 5 g Naphtalin, und ergaben 16 bis 17 Kerzenstärken. Durchschnittlich ergab das Albo-Carbonlicht eine Ersparniß an Gas von 50 Proc.,

---

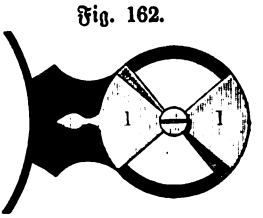
[1]) Trans. Newcastle Chem. Soc. 1882, V, p. 135. — [2]) Schultz, Steinkohlentheer, 2. Aufl., I, S. 199.

und an Gesammtkosten von 30 Proc. Die beste Wirkung erzielte man mit kleinen Brennern. Das specifische Gewicht des Gases stieg durch den Carburirungsproceß von 0,38 auf 0,60.

Fig. 161.

Fig. 161 zeigt die gebräuchlichste Form des Albo-Carbonapparates. Die kupferne Kugel *a* sitzt mit dem durch Reibung dicht passenden Stabe *b* auf einer entsprechend ausgebohrten Hülse *c*. Sie ist oben durch eine aufgeschraubte Kappe *d* verschlossen, welche zum Einfüllen des Naphtalins dient. Das Gas strömt durch *c*, *b* und *e* ein und durch *f*, *g*, *h* in den Brenner *i*. Ueber letzterem befindet sich die kupferne Scheibe *k*, welche in Fig. 162 von oben gesehen abgebildet ist. Man sieht hier, wie durch Verstellen des um einen Stift in der Mitte drehbaren Schiebers *ll* die mit entsprechenden Ausschnitten versehene Scheibe *k* entweder geschlossen oder geöffnet werden kann. Das aus *i* brennende Gas erhitzt die Scheibe *k*, welche ihre Hitze an die Kugel *a* überträgt, und das darin befindliche Naphtalin etwas über seinen Schmelzpunkt (auf 80 bis 90°) erhitzt. In Folge davon beladet sich das durchströmende Gas mit Naphtalindämpfen, welche seine Leuchtkraft ungemein erhöhen. Sollte zu viel Naphtalin mitkommen und die Flamme dadurch rußend werden, so stellt man den Schieber *ll* wie in Fig. 162, wodurch die Erwärmung der Kugel *a* erheblich vermindert wird.

Fig. 162.



Trotz der anscheinend mit Recht gerühmten Vorzüge dieses Verfahrens ist doch die Verbreitung der Albo-Carbonbeleuchtung zwar nicht unbedeutend (im Jahre 1885 wurden in einer uns bekannten englischen Fabrik 400 Tonnen Naphtalinstangen für diesen Zweck gemacht), aber doch lange nicht so allgemein, als man erwarten sollte, und in einigen Fällen ist es nach der Einführung später wieder abgeschafft worden. Dies scheint meist davon herzukommen, daß

das Anzünden des Gases mühsam ist. Anfangs, ehe das Naphtalin heiß geworden ist, brennt das Licht sehr klein, und es braucht etwas Geduld. Wenn man andererseits den Apparat nur einen Augenblick zu heiß werden läßt, so ist das ganze Zimmer auf längere Zeit mit dem äußerst stechenden Geruche des Naphtalindampfes erfüllt. Natürlich kann man dies durch aufmerksame Bedienung vermeiden; aber an dieser fehlt es nur zu oft, wie leicht verständlich.

Das Princip der Carburirung mit Naphtalin ist augenscheinlich ganz besonders geeignet zur Anreicherung von sehr armem Gase, wie es durch Ausziehen des Benzols mittelst eines der S. 47 ff. beschriebenen Verfahren erhalten wird. Davis[1]) erwähnt, daß solches Gas, aus dem pro 10000 Cubikfuß 18 Liter Benzol extrahirt worden waren und welches nur neun Kerzenstärke hatte, durch das Albo-Carbonlicht mit Leichtigkeit auf 20 Kerzen gebracht werden konnte, wobei der Verbrauch von Gas zur Beleuchtung eines 3 × 3 m messenden Zimmers von 23 auf etwa $3^1/_2$ Cubikfuß Gas sank. Auch um aus Koksofen-Rückstandsgasen (S. 52 u. ff.) ein besseres Leuchtgas zu machen, würde dieses Verfahren geeignet sein.

Eine neue Albo-Carbonlampe ist von Kitson & Co. construirt worden; bei dieser soll die Leuchtkraft des Gases durch das Naphtalin um das 2- bis $2^1/_2$fache gesteigert werden (Dingl. Journ. 267, 34).

Philipp's Carboxygengas[2]) beruht auf der Verbrennung von in Petroleum gelöstem Naphtalin im Sauerstoffstrome. Eine Lampe dafür ist von Carl beschrieben worden[3]); doch dürfte diese Beleuchtungsart zu umständlich und kostspielig sein.

J. W. Sutton (Engl. Pat. Nr. 4747, 1883), G. W. Little (E. P. Nr. 17108, 1885) und H. J. Siebel jun. (E. P. Nr. 2752, 1887) haben ähnliche Apparate construirt.

Sudheim und Koppen (D. R.-P. Nr. 6051 und 7784) verwenden Naphtalin zur Fabrikation phosphorfreier Zündhölzer.

„Pantopollit" ist ein Dynamit, welches einige Procent Naphtalin enthält. Man glaubte dadurch das Entstehen von salpetrigen Dämpfen bei der Explosion vermeiden zu können; aber praktische Versuche haben gezeigt, daß der hierbei verbleibende Geruch noch viel schlimmer als bei gewöhnlichem Guhrdynamit war[4]). Naphtalin als solches oder in Form seiner Nitroverbindungen bildet auch heute noch einen wesentlichen Bestandtheil gewisser Explosivstoffe, z. B. des Dahmenit, ferner der Gegenstände folgender Patente: D. R.-P. Nr. 93228 (A. Geserich), D. R.-P. Nr. 93351 (M. Bielefeldt), D. R.-P. Nr. 100522 (Corbin u. Co.) ꝛc.

L. Stein (D. R.-P. Nr. 23947) macht poröses Steinzeug, indem er dem Thone in Wasser suspendirtes oder in Lösungsmitteln aufgelöstes Naphtalin incorporirt, trocknet, das Naphtalin verflüchtigt, wobei es wieder aufgefangen wird, und den Thon in gewöhnlicher Art brennt. Die gebrannten Artikel

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 5. — [2,3]) Wagner's Jahresber. 1870, S. 728. — [3]) Ibid. 1872, S. 856. — [4]) Ibid. 1876, S. 495.

zeigen eine gleichmäßige Porosität, und da das Naphtalin keine Asche hinterläßt, so sind die Poren nicht zum Theil mit einer schmelzbaren, Temperaturwechsel weniger leicht ertragenden, Masse ausgefüllt.

M. E. Coutin[1]) will eine besondere reinigende Seife durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. gewöhnlicher Seife mit 3 Thln. Naphtalin darstellen. Ob diese Seife wirklich mehr Reinigungskraft als gewöhnliche Seife besitzt, ist zweifelhaft; nicht aber, daß die, welche sie brauchen, einen sehr unangenehmen Dunstkreis um sich herum verbreiten werden!

Das Naphtalin wird zuweilen zur Vertreibung von Ungeziefer, z. B. von Motten, und beim Ausstopfen von Thierhäuten gebraucht. Pelouze[2]) empfahl es im Allgemeinen für Desinfectionszwecke; Fürbringer[3]) besonders für Krankenzimmer und Abtritte, statt Carbolpulver. Eine specielle Untersuchung der desinficirenden Kraft des Naphtalins ist von Ernst Fischer[4]) angestellt worden. Es verhindert die Entwickelung von Schimmel und tödtet in kurzer Zeit Pilze, wie Penicillium, Mucor, Phycomyces, Oidium lactis, den Hefenpilz, die verschiedenen Spaltpilze ꝛc. Niedere Thiere werden vertrieben oder getödtet; Naphtalin dient daher als Mittel gegen Motten, Phylloxera, die Käfer- und Schmetterlingssammlungen zerstörenden Insecten und anderes Ungeziefer. Auch ist es sehr gut in der Wundbehandlung zu verwenden und dient hier ebenso gut oder besser als Carbolsäure oder Jodoform, ohne wie diese giftig zu sein. Daher scheint es zu einer bedeutenden Rolle im Haushalte und der Medicin berufen.

Man macht leicht die Bemerkung, daß Pelze und Wollsachen, welche im Sommer durch Naphtalinpapier gegen Motten geschützt worden waren, den durchdringenden Geruch des Naphtalins beibehielten und erst nach längerer (mehrtägiger) Lüftung wieder getragen werden konnten.

Nach Chem. Trade Journ. 1891, 8, 304 wird Naphtalin in England auch zum Conserviren des Zimmerholzes benutzt, welches eine bis zwei Stunden in einen mit geschmolzenem Naphtalin gefüllten Trog zu liegen kommt. Es verdrängt den Zellsaft und schützt das Holz vor dem Angriffe durch Feuchtigkeit und Insecten. Dagegen soll es sich aber nicht für Grubenhölzer, Wasserbauten ꝛc. eignen, wo Kreosot mehr am Platze ist.

Nach einem D. R.-P. Nr. 99 710 an Les Fils de J. Heinrich[5]) in Schlettstadt dient das Naphtalin zum Vorgerben von Häuten unter Anwendung von damit versetzten Gerbbrühen. Es macht die Haut geschmeidiger und sichert ein gleichmäßiges Eindringen der Gerbstoffe in dieselbe.

Die im Jahre 1887 verwendete Menge Naphtalin schätzt Kraemer auf 5000 Tonnen.

Schwere Solvent Naphta und Pyridinbasen.

Das nach der Extraction der Carbolsäure aus redestillirtem Carbolöl hinterbleibende, stark nach Basen riechende Oel, das etwa die Hälfte der ange-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 353. — [2]) Bull. Soc. Chim. 1866, p. 351; 1868, p. 258. — [3]) Berl. klin. Wochenschr. 1882, Nr. 10. — [4]) Ibid. 1881, Nr. 48; 1882, Nr. 8. — [5]) Chem. Ind. 1898, S. 534.

wandten Oelmenge beträgt, hat man früher in der Leichtölblase einer erneuten Destillation unterworfen und daraus noch eine, bis etwa 180° übergehende Fraction gewonnen, die man mit dem Leichtöle vereinigt, und auf Solvent Naphta (90 Proc. zwischen 120 bis 160° übergehend) verarbeitet hat. Seit aber die Gewinnung des Benzols aus Koksofengasen immer mehr um sich gegriffen hat und zur Absorption große Mengen einer phenol- und naphtalinfreien, zwischen 160 bis 200° übergehenden Theerölfraction gebraucht werden, und man andererseits zu der Ueberzeugung gelangt ist, daß die in dem erschöpften Carbolöle enthaltenen Theerbasen sich mit Vortheil gewinnen lassen, geht man in der Verarbeitung dieses Oeles weiter.

Die Pyridinbasen, welche in der Denaturirung des Alkohols, sowie in der Anthracenreinigung ein großes Absatzgebiet gefunden haben, hat man seither ausschließlich bei der Verarbeitung der Knochen auf Knochenkohle gewonnen. Wie bei der Destillation der Steinkohle erhält man dort ein theeriges und ein wässeriges Destillat, nur mit dem Unterschiede, daß hier ersteres auf letzterem schwimmt. Ein großer Theil der Pyridinbasen findet sich in diesem öligen Destillate, während ein anderer Theil in dem wässerigen ammoniakalischen Theile enthalten ist und sich bei der Verarbeitung desselben auf schwefelsaures Ammoniak als dunkle, ölige Schicht auf der Oberfläche der zur Absorption vorgelegten Schwefelsäure abscheidet. Das Basengemisch kann davon abgehoben und durch Destillation gereinigt werden.

In ganz ähnlicher Weise kann aus dem erschöpften, redestillirten Carbolöl dieses Basengemisch gewonnen werden. Das Oel wird zu diesem Zwecke mit einer mäßig verdünnten Schwefelsäure ausgeschüttelt und in die schwefelsaure Lösung ein Strom von Ammoniak eingeleitet, wobei sich die Basen nach vollständiger Sättigung der Schwefelsäure mit Ammoniak auf der Oberfläche abscheiden, bezw. von dem Ammoniak als stärkerer Base ausgetrieben werden. Oder die Säure wird, wie schon früher (S. 228) erwähnt, mit Kalk neutralisirt der Destillation unterworfen und das wässerige Destillat mit Aetznatron entwässert, oder die Basen ausgesalzen. Die gleiche Behandlung erfährt auch das aus der rohen Phenolnatronlösung durch Dampf abgeblasene, stark basenhaltige Oel.

Auf dieselbe Weise können auch die bei der Reinigung des Leichtöles und Vorlaufes abgehenden Reinigungssäuren nach vorheriger Abscheidung ihrer theerigen Verunreinigungen durch entsprechendes Verdünnen mit Wasser auf Basen verarbeitet werden, was aber bei ihrem geringen Gehalte an solchen bisher nicht lohnend war.

In glücklicher Weise vereinigt ein Patent der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft[1]) in Hamburg die Gewinnung der Theerbasen aus der Reinigungssäure mit jener aus dem Carbolöle. In den Theerölen sind die Basen offenbar nicht im freien Zustande enthalten, was schon daraus hervorgeht, daß ihr Geruch beim Behandeln der Oele mit Alkali erst deutlich hervortritt. Sie können demnach vollständig auch erst nach der alkalischen Behandlung der Oele diesen entzogen werden.

---

[1]) D. R.-P. Nr. 34947, 1885; Nr. 36372, 1885.

Genannte Actiengesellschaft reichert nun die basenhaltigen Abfallsäuren der Leichtöle, des Rohbenzols und gewisser Braunkohlentheeröle erst mit Basen an, ehe sie weiter verarbeitet werden und verfährt dabei folgendermaßen.

Die Abfallschwefelsäure wird soweit mit Wasser verdünnt, daß die meisten Harze ꝛc. sich als dicke, theerige Schicht oben abscheiden und die darunter sitzende Säure noch ein specifisches Gewicht von 1,2 bis 1,25 zeigt. Sie wird durch Schütteln mit roher Carbolsäure vollkommen farblos erhalten und in diesem Zustande zur Absorption der in den rohen Leicht- und Carbolölen enthaltenen Basen, bevor dieselben mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen werden, verwendet. Die noch saure Basenlösung wird mit Ammoniak in den bekannten Apparaten zur Herstellung von schwefelsaurem Ammoniak (siehe diese im zweiten Bande dieses Werkes) gesättigt, wobei sich auf der Oberfläche eine ölige Schicht abscheidet, welche die Verunreinigungen der Säure neben den Basen enthält. Diese letzteren werden durch Destillation aus der abgezogenen Oelschicht gewonnen, während die Lösung von schwefelsaurem Ammoniak zur Krystallisation eingedampft wird.

Das zu diesem Verfahren erforderliche Ammoniak gewinnt man aus dem bei der ersten Destillation des Theers entfallenden Ammoniakwasser, so daß auf diese Weise die Reinigungssäure fast gänzlich in Form von schwefelsaurem Ammoniak wiedergewonnen wird und nebenbei die Theerbasen und theerigen Stoffe ohne jegliche Anwendung besonderer Reagentien erhalten werden.

Man wird bei dem beschriebenen Verfahren die Reinigungssäure vortheilhaft in großem Ueberschusse verwenden, um sicher zu sein, daß auch sämmtliche Basen von derselben aufgenommen werden, und die Säure immer wieder mit frischem Oel zusammenbringen, bis sie sich soweit mit Basen angereichert hat, daß deren Abtreibung sich verlohnt, was sich ja auf titrimetrischem Wege leicht feststellen läßt.

Ueber die Gewinnung der Pyridinbasen macht auch Scheithauer[1]), allerdings sehr kurze, Angaben. Danach wird die schwefelsaure Lösung, die ein specifisches Gewicht von 15 bis 20° Bé. besitzt, durch längeres Absitzenlassen von anhaftenden Oelen, die sich auf der Oberfläche abscheiden und von Brandharzen, die zu Boden sinken, getrennt und durch Grudekoks mit wenig Putzwolle filtrirt. In der klaren Lösung bestimmt man den Pyridingehalt durch Zersetzen derselben im Maßcylinder mit Natronlauge von 38° Bé. Sie enthält in der Regel 20 bis 30 Proc. Rohpyridinbasen (bei der Braunkohlentheerverarbeitung). Die Zersetzung der sauren Lösung im Betriebe erfolgt im geschlossenen Gefäße durch Natronlauge, Ammoniak oder eine andere Base, nachdem man vorher die nöthige Menge durch Titration festgestellt hat, wobei ein kleiner Ueberschuß verwendet wird. Zweckmäßig läßt man in die zu zersetzende Flüssigkeit die saure Basenlösung am Boden des Gefäßes eintreten und erzielt dadurch eine schnelle und reine Abscheidung der Basen, welche nach dem

[1]) Fabrikation der Mineralöle. Braunschweig 1895, Fr. Vieweg u. Sohn, S. 146.

Abzuge der Salzlösung durch Natronlauge von 38° Bé. entwässert und hierauf destillirt werden. Bei der Rohdestillation nimmt man zunächst 75 Proc. der Charge ab, wobei die Temperatur auf 270° steigt. Dieses Destillat wird nochmals mit Natronlauge von 38° Bé. entwässert, und hierauf in einem Colonnenapparate unter Anwendung des Thermometers redestillirt und in die gewünschten Fractionen zerlegt.

Das mit verdünnter Abfallsäure gewaschene Carbolöl wird hinterher noch mit einer ganz verdünnten Natronlauge entsäuert, bevor es in der Leichtölblase einer letzten Destillation über freiem Feuer unterworfen wird. Da das Absorptionsöl für Koksofengase nicht in farblosem Zustande verlangt wird, ist eine nachträgliche Waschung mit concentrirter Schwefelsäure überflüssig. Die letzte Destillation desselben erfolgt mit aufgesteckem Thermometer.

Man fängt als Vorlauf den Antheil für sich auf, der bis etwa 160 bis 170° übergeht und reinigt denselben mit einer passenden noch der Säurewäsche unterliegenden Fraction des Leichtöles (siehe nächstes Capitel). Er liefert für sich behandelt und destillirt fast nur Solvent-Naphta (120 bis 160°) und zuletzt noch einen kleinen Antheil Absorptionsnaphta. Die folgende Fraction läßt man bis etwa 215 bis 220° zusammenlaufen; sie bildet eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche, welche bei der fractionirten Destillation im Glaskolben die gewünschten Siedegrenzen (90 Proc. von 160 bis 200° übergehend) zeigt. Nach längerem Lagern dunkelt das Product noch etwas nach.

Der Blasenrückstand ist nicht bedeutend und scheidet nach dem Erkalten noch etwas Naphtalin aus; er wandert direct zum Kreosotöl.

Das Ausbringen an Basengemisch ist, auf Theer berechnet, äußerst gering und dürfte kaum (auch bei Heranziehung des Kreosotöles) 0,25 Proc. betragen.

Untersuchung des Pyridinbasengemisches für die Zwecke der Denaturirung von Spiritus.

Nach Beschluß des Bundesrathes vom 21. Juni 1888 werden an das zur Denaturirung des Spiritus (in Verbindung mit Holzgeist) zu verwendende Pyridinbasengemisch folgende Anforderungen gestellt:

Das Pyridinbasengemisch soll farblos oder schwach gelblich gefärbt sein. Sein Wassergehalt soll 10 Proc. nicht übersteigen. Bei der Destillation von 100 Raumtheilen des Gemisches sollen bei dem normalen Barometerstande von 760 mm bis zu einer Temperatur von 140° des hunderttheiligen Thermometers mindestens 90 Raumtheile übergegangen sein. Das Gemisch soll mit Wasser ohne wesentliche Trübung in jedem Verhältnisse mischbar und frei von Ammoniak sein.

Zur Prüfung des Gemisches hat derselbe folgende Vorschriften gegeben:

1. Farbe. Mit Rücksicht auf das leichte Nachdunkeln des Pyridinbasengemisches bei längerem Stehen soll noch eine Färbung bis zu der des Madeiraweines zulässig sein.

2. Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer 5 proc. wässerigen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Cadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt; es soll alsbald eine deutliche krystallinische Ausscheidung eintreten. Mit 5 ccm Neßler'schem Reagens sollen 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung einen weißen Niederschlag geben.

3. Siedetemperatur. Man verfährt wie üblich, doch soll das Destillat, erst wenn das Thermometer auf 140° gestiegen ist, mindestens 90 ccm betragen.

4. Mischbarkeit mit Wasser. 20 ccm Pyridinbasen dürfen, mit 40 ccm Wasser versetzt, keine Oeltröpfchen abscheiden.

5. Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 specif. Gew. sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18,5 ccm der Basen abgeschieden werden.

6. Titration der Basen. 1 ccm Pyridinbasen in 10 ccm Wasser gelöst, werde mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Congopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nicht weniger als 10 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaction verbraucht werden.

Zur Herstellung des Congopapieres wird Filtrirpapier durch eine Lösung von 1 g Congoroth in 1 Liter Wasser gezogen und getrocknet.

Zur titrimetrischen Bestimmung der Pyridinbasen empfiehlt K. E. Schulze[1]) Eisenchloridlösung als Indicator, da sämmtliche anderen Indicatoren nicht zu verwenden sind. Er verfährt dabei folgendermaßen: 5 ccm Pyridinbasen werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm einer 5 procentigen Eisenchloridlösung versetzt. Es scheidet sich flockiges Eisenoxydhydrat ab, bis zu dessen Verschwinden vorsichtig Normalschwefelsäure zugesetzt wird. Eine Anzahl von Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit der Methode.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3391.

Zehntes Capitel.

Das Leichtöl. Der Vorlauf.

Wir verstehen unter Leichtöl diejenige Fraction der ersten Destillation des Theers, welche zwischen dem Vorlauf (der Essenz) und dem Carbolöle in der Mitte steht, wie dies auf S. 341 und 345 erläutert worden ist. Wir haben dort auch gesehen, daß manche Fabriken (namentlich continentale) diese Fraction gar nicht absondern, sondern alles zusammen auffangen, was vor dem „Mittelöle“ kommt, also etwa bis 170°. Dies ist auch durchaus rationell, da ja beide Fractionen genau die gleiche weitere Behandlung zu erfahren haben. In englischen Fabriken dagegen zieht man vor, das Leichtöl vom Vorlaufe getrennt zu halten und erst noch einer weiteren Rectification zu unterwerfen, bevor man es zusammen mit dem ersteren verarbeitet. Es muß bezweifelt werden, ob sich damit ein besonderer Vortheil erzielen läßt, wenn nicht eben das Leichtöl nach oben so weit getrieben worden ist, daß schon das ganze Carbolöl in die Fraction mit hineingerathen ist. Dann ist natürlich, wie wir schon bei der Besprechung des Carbolöles gesehen haben, eine Redestillation unerläßlich.

Dieses Leichtöl enthält immer noch ein wenig Benzol, ziemlich viel Tolnol und sehr erheblich von den höheren Homologen; daneben aber noch mehr Phenole, Naphtalin und einen Antheil von unbekannten indifferenten flüssigen Oelen, wie sie im Schweröle vorherrschen.

Das eigentliche Leichtöl, wenn man damit so weit geht, bis das Destillat anfängt im Wasser unterzusinken, hat ungefähr die folgenden Eigenschaften. Sein specifisches Gewicht ist etwa 0,975. Es fängt an bei 95° zu sieden (wenn das Thermometer in die Flüssigkeit selbst eintaucht); es geht aber sehr wenig über, ehe das Thermometer auf 120° steht, und von da bis 171° gehen etwa 30 Proc. über. Was darüber kommt, gehört zum Carbolöle. Um aber ein richtiges Urtheil über die Qualität des Leichtöles zu gewinnen, muß man das Destillat bis 171° noch einmal rectificiren. Es ergab z. B. ein (nicht besonders gutes) Leichtöl bei der ersten Destillation:

Siedepunkt	110°	120°	130°	149°	160°	171°
96°	1	3	$4^1/_2$	9	16	$26^1/_2$ Proc.

und beim Rectificiren der $26^1/_2$ Proc.:

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°
90°	1	2	5	9	13	16 Proc.

Leichtöl des Handels ist natürlich um so werthvoller, je mehr leicht flüchtige Bestandtheile es enthält, vorausgesetzt, daß es unverfälschtes Steinkohlentheeröl ist. Selbsterzeugtes Leichtöl sollte zwar eine gute Ausbeute bis 171° ergeben, aber nur wenig unter 120° abgeben. Das erstere wird beweisen, daß die Vorlage nicht zu spät für Carbolöl umgestellt worden ist, das letztere, daß kein Vorlauf mit in das Leichtöl übergegangen ist.

Ein gewisser Theil des Leichtöles wird ohne weitere Reinigung verwendet, namentlich auch zur Herstellung recht guter Eisen- und Holzfirnisse. Der größte Theil desselben wird, wenn für sich allein aufgefangen, wie in England, durch Rectification weiter verarbeitet und zwar zunächst über freiem Feuer.

Der Zweck dieser ersten Rectification kann noch nicht gut die Darstellung von reinen Handelsproducten sein; hierfür ist das Leichtöl noch zu complicirt zusammengesetzt. Aus ähnlichen Gründen lohnt auch seine Behandlung mit Chemikalien gewöhnlich noch nicht, man müßte es dann absichtlich so weit aufgefangen haben, daß es schon sehr viel Carbolsäure enthält. Man wird also meist nur darum rectificiren, um auf der einen Seite die leichtest flüchtigen Oele zu gewinnen, welche gewissermaßen die Nachzügler des Vorlaufes sind und mit diesem zusammen weiter behandelt werden, und um auf der anderen Seite diejenigen schwersten Oele abzuscheiden, welche keine Ausbeute an Benzolhomologen mehr versprechen und mithin zum Schweröle oder besser zum Carbolöle gehen können. In der Mitte zwischen diesen beiden Producten wird nothwendiger Weise eine Fraction bleiben, welche noch etwas von den Charakteren beider zeigt, und welche man als secundäres Leichtöl bezeichnen könnte; diese wird eben stets wieder von Neuem in die Blase zurückgegeben und mit frischem Leichtöl zusammen rectificirt, so daß schließlich eine völlige Spaltung in jene beiden oben beschriebenen Producte geschieht, obwohl bei jeder einzelnen Operation drei Producte erhalten werden, welche wir als Leichtöl-Naphta, secundäres Leichtöl und Rückstand bezeichnen wollen.

Es ist mithin fast allgemein üblich, bei der Rectification des Leichtöles zwei Fractionen zu machen, und das dritte Product als Rückstand direct aus der Blase abzulassen. Es kann sich nur fragen, wo die Grenzen dieser Fractionen liegen. Selbstredend muß, wenn der Rückstand zum Schweröle gehen soll, die Destillation so lange fortgesetzt werden, bis keine irgend merkliche Menge von Benzolhomologen mehr im Rückstande ist, und hiermit wird die Grenze der zweiten Fraction gegeben; wo der Rückstand zum Carbolöle geht, kommt es nicht einmal darauf an, da ja bei dessen Behandlung mit Natronlauge die mit übergegangenen Kohlenwasserstoffe doch noch abgeschieden werden. Im ersteren Falle geht man in der Regel so weit, bis das Destillat entschieden in Wasser unterzusinken anfängt; im zweiten Falle arbeitet man meist mit dem Thermometer (s. u.).

Mehr fraglich kann es sein, wo man die Grenze zwischen der ersten und zweiten Fraction stecken soll. Es kommt auch so sehr viel nicht darauf an, da ja die zweite Fraction immer wieder in die Blase zurückgeht. In der von Lunge früher geleiteten (englischen) Fabrik wurde als Unterscheidungsmittel

das Aräometer angewendet, und wurde die Vorlage gewechselt, sobald dasselbe auf 10° under proof der englischen Spirituswage (= 0,932 specif. Gew.) gestiegen war, wobei ungefähr ein Viertel des Leichtöles übergegangen war; dann destillirte man weiter, bis das Destillat in Wasser untersank, was wieder einem Viertel bis zur Hälfte des Leichtöles entsprach. Die erste Fraction (die Leichtöl-Naphta, in englischen Fabriken auch zuweilen als „twice run naphta" bezeichnet) zeigte, wenn man das Leichtöl direct von der ersten Theerdestillation anwendete, folgende Resultate bei der Prüfung im Laboratorium:

Destillirend in Procenten bei

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
1) 92°	—	¼	2½	9	20	33	50	64	78
1a) 84 . . .	2½	5	12	24½	33	39	—	—	—
2) 107	—	—	1	5	17	29	47	64	79
3) 104	—	—	⅛	3	10	21	44	63½	78
3a) 98	—	4	—	—	—	—	—	—	—
4) 101	—	—	4	19	38	52	68	79	90
5) 107	—	—	1	5	17	29	47	64	79

1a) ist das Resultat der Rectification der ersten 50 Proc. von 1); 3a) der ersten 44 Proc. von 3). Hiernach existiren zwar große Verschiedenheiten in den Mittelstufen; als Endresultat bleiben aber stets etwa 80 Proc. bis 171° übergehend. Auch sieht man aus den Proben 1a) und 3a), daß man aus dem Leichtöle keinesfalls mehr erhebliche Mengen von Benzol, dagegen Toluol, Xylole ꝛc. gewinnen kann.

Etwas höhere Siedepunkte zeigen natürlich die vom carbolsauren Natron abgenommenen Oele, wie aus folgendem Beispiele erhellt, wo 1) die Destillation des Oeles selbst, 2) die Rectification der ersten 41 Proc. desselben bedeutet:

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
1) 118°	—	—	—	—	6½	21	41	58	72
2)	—	—	5	15	25	32½	—	—	—

Davis[1]) giebt folgende Resultate für „twice run naphta":

Specif. Gewicht	Destillirt bei					
	100°	110°	120°	140°	170°	200°
a) 0,878 . . .	0	17	41	72	94	99
b) 0,888 . . .	3	23	46	71	88	95
c) 0,901 . . .	2	20	40	62	80	91
d) 0,904 . . .	0	9	29	57	81	95

In Muspratt-Stohmann's Chemie (3. Aufl. 6, 1175) finden sich folgende Angaben über die Destillationsresultate aus süddeutschen (1) und

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 646.

norddeutschen (2, 3) Fabriken (umgerechnet in derselben Weise, wie die obigen Angaben).

Uebergehend in Procent bis:

	100°	130°	140°	180°	200°
1)	10,6	25,0	—	38,9	57,2
2)	15,4	—	22,5	44,0	—
3)	20,3	—	27,12	50,0	—

Bei dieser Angabe ist übrigens jedenfalls nicht Leichtöl in dem oben angewendeten Sinne, sondern Vorlauf und Leichtöl zusammen gemeint.

Schon aus diesen Laboratoriumsproben sieht man, daß die Destillation des Leichtöles besser mit Hülfe des Thermometers stattfindet. Es dürfte sich dann empfehlen, die erste Fraction bis 170° aufzufangen und zum Vorlauf zu geben, dann bis 205 oder 210° zu gehen und das Product wieder später umzuarbeiten und den Rückstand zum Carbolöle zu geben. Nach Wurtz's Dictionaire de Chimie (I, 1633) behandelt man die zwischen 150 und 200° übergehende Hauptfraction des Theers (welche ungefähr unserem Leichtöle entspricht) in folgender Weise:

Erste Rectification.

a) Fraction bis 120°, kommt zur entsprechenden Fraction des Vorlaufes (des bis 150° erhaltenen Hauptdestillates).
b) Fraction von 120 bis 190°, kommt zur chemischen Reinigung mit Säure und Lauge, dann zur zweiten Rectification.
c) Rückstand (über 190°), geht zum Schweröle.

Zweite Rectification
(der chemisch gereinigten Fraction b).

a) Product bis 120° enthält Benzol und Toluol, kommt zu den entsprechenden Producten aus Vorlauf.
b) Product von 120 bis 127° giebt Benzin Nr. 1 zur Fleckenreinigung.
c) „ „ 127 „ 140° „ „ „ 2.
d) „ „ 140 „ 150° „ „ „ 3.
e) Rückstand, kommt zum Schweröle.

Von dem zwischen 170° und 210° übergehenden Producte, das wir als secundäres Leichtöl bezeichnet haben, wurde Lunge in einer englischen Fabrik gesagt, daß man es in rohem Zustande zur Reinigung des Anthracens (S. 443 ff.) benutze, oder aber es mit Dampf rectificire (jedenfalls nach chemischer Reinigung) und es dann als „solvent naphta“ gleichfalls für Anthracenreinigung oder zum Auflösen von Kautschuk anwende. Wir haben schon im vorigen Capitel gesehen, daß man eine gleiche, jedoch phenolfreie Fraction als Auflösungsnaphta (Waschöl) bei der Gewinnung des Benzols aus Koksofengasen verwendet.

Die Rectification des Leichtöles geschieht aus schmiedeeisernen Blasen, deren genauere Beschreibung hier unterlassen werden kann, weil sie in der Regel genau wie eigentliche Theerblasen gebaut und eingemauert sind. Ihre Böden werden jedoch nie so stark nach innen gebogen, wie dies auf S. 312 gezeigt ist, weil beim Destilliren von Leichtöl viel weniger als bei Theer in der Blase zurückbleibt. Nur in den größten Fabriken wird es freilich lohnen, sie ebenso groß wie Theerblasen zu machen; schon in mittelgroßen wird man verjüngte Copien derselben nehmen, da ja nur wenige Procente des Theers hier zu behandeln sind. So reicht z. B. eine Leichtölblase von 1,8 m Höhe und 1,5 m Durchmesser für vier Theerblasen von der doppelten Weite und Höhe hin. Es ist nicht räthlich, erheblich kleinere Dimensionen als die eben angegebenen zu wählen, selbst in kleineren Fabriken, sondern lieber die Blase seltener gehen zu lassen oder sie zugleich zur ersten Rectification des Rohbenzols zu verwenden. Man kann nämlich eine Blase von obiger Größe, welche eine Füllung von etwa 3500 Liter fassen wird, leicht in einem Arbeitstage (7 bis 9 Stunden) abtreiben und über Nacht stehen lassen, um dem Rückstande vor dem Auslaufen Zeit zur Abkühlung zu geben. Der Dom der Blase ist mit Mauerwerk oder sonst schlecht leitender Bekleidung bedeckt. Der Helm ist von Gußeisen und setzt sich in ein 50 mm weites Eisenrohr fort, welches in eine eiserne Kühlschlange übergeht, deren Weite anfangs 37 mm ist und bis auf 25 mm abnehmen darf. Ein Kühlbottich von 1,8 m Höhe und 1,2 m Weite genügt für eine Blase von obiger Größe. Man stellt ihn am besten so auf, daß er durch eine Mauer von der Blase getrennt ist, und selbstredend gilt dies auch von den beiden Vorlagen für Naphta und zweitem Leichtöl; auch das Ablaßrohr für den Rückstand geht am besten durch diese Mauer hindurch, so daß alle diese Theile von der Blasenfeuerung vollkommen isolirt und dabei mit einem Blicke zu übersehen sind. Fig. 163 zeigt diese Anordnung.

Das Ablaßrohr für den Rückstand wird am besten mit einem Schraubengewinde versehen, um denselben durch ein Eisenrohr unmittelbar und dicht abgeschlossen in den Schweröl- oder Carbolölbehälter ablaufen lassen zu können. Trotz übernächtiger Abkühlung bleiben nämlich diese Rückstände noch immer sehr heiß und stoßen äußerst beißende und belästigende Dämpfe aus.

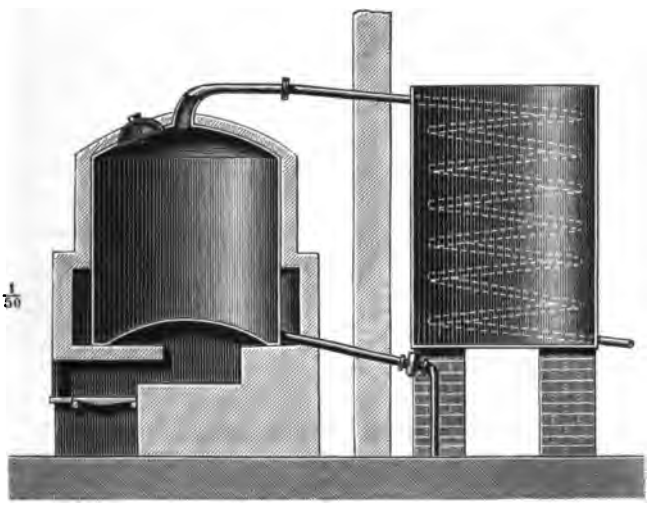
Die übrigen Ausrüstungsstücke, Mannloch, Füllrohr, Luftauslaßrohr, Thermometer, verstehen sich von selbst; sehr anzurathen ist auch ein Sicherheitsventil von einfacher Construction (S. 322 u. ff.).

Beim Betriebe der Leichtölblase kann man anfangs auch stark feuern, muß aber sofort mit Eintritt der Destillation die Hitze mäßigen und darf diese erst später wieder steigern. Es geht nämlich auch hier noch etwas Wasser mit über, welches aber bald wieder aufhört. So lange noch Naphta übergeht, also etwa bis 150 oder 170°, muß man im Kühlbottich kaltes Wasser zufließen lassen. Von jetzt ab aber muß man Kühlwasser und Destillat warm werden lassen, weil Naphtalin in großer Menge mitkommt und das Kühlrohr verstopfen könnte, wenn es schon in demselben auskrystallisirt. Um wie viel nöthiger dies ist, wenn man das vom carbolsauren Natron abgehobene Oel destillirt, ist schon S. 578 bemerkt worden. Besonders ist auch darauf zu

achten, daß der Abfluß des Kühlrohres in die Vorlagen so angelegt werde, daß das Destillat völlig auslaufen kann; sonst krystallisirt beim Aufhören der Operation darin ein Pflock von Naphtalin, was beim Wiederbeginn einer neuen Operation von den Arbeitern übersehen werden könnte und zu höchst bedenklicher Spannung in der Blase führen würde, namentlich wenn kein Sicherheitsventil da ist.

Es kommt auch vor, wenn man die Blase vor dem Ablassen des Rückstandes zu sehr abkühlen läßt, daß der letztere durch Naphtalinausscheidung

Fig. 163.



ganz erstarrt und nicht auslaufen will; man muß dann die Blase noch einmal anwärmen.

Statt der beschriebenen einfachen Leichtölblasen wenden manche Fabriken indirecte Heizung durch Dampf an, welche aber keinen erheblichen Vortheil gewährt. Dagegen ist es schon in diesem Stadium nützlich, statt eines einfachen Helmes einen Kronenaufsatz zur Dephlegmation anzuwenden, um eine schärfere Trennung der Producte zu erreichen, wie wir es im nächsten Capitel näher sehen werden.

Der Vorlauf.

Wir bezeichnen mit diesem Namen das leichteste, direct gewonnene Destillat vom Theer, wie es S. 340 näher angegeben worden ist, und werden jetzt seine weitere Verarbeitung beschreiben.

Mit unserem Vorlaufe stimmt die „rothe Naphta", „Essenz", essence legère, first runnings, crude naphta, first light oils ꝛc. überein.

Der Vorlauf enthält selbstredend die leichtest flüchtigen Bestandtheile des Theers, wie sie sich aus dem zweiten Capitel ergeben, aber daneben, in Folge

der Eigenthümlichkeit jeder fractionirten Destillation, stets noch bedeutend schwerer flüchtige. Wir finden daher in ihm nicht nur Benzol mit allen seinen Homologen, sondern auch merkliche Mengen von Thiophenen, Phenolen, Naphtalin, Anilin und anderen flüchtigen Basen ꝛc. Von den leichter flüchtigen Körpern, welche wir als Verunreinigungen ansehen und möglichst entfernen müssen, seien hier erwähnt: Methanhomologe, Thiophene, Olefine, Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Nitrile, Inden, Cumaron, Cyclopentadiën ꝛc.

(Das öfter erwähnte „Eupion" und Mansfield's Alliol wird man wohl unter diesen Körpern suchen müssen.)

Da an eine Unterscheidung und Trennung aller dieser Körper für gewöhnlich gar nicht zu denken ist, am allerwenigsten für technische Zwecke, so bedient man sich gewöhnlich für die Werthermittelung des Vorlaufes ganz derselben fractionirten Destillation in kleinem Maßstabe, wie sie oben (S. 599) für das Leichtöl beschrieben worden ist, mit Rectification des flüchtigen Theiles. Folgende Tabelle zeigt einige solche „Analysen" von Vorlauf aus verschiedenen englischen Fabriken. Es gingen über Volumprocente bei:

Nr.	Siedepunkt	88°	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°	Specif. Gew.
1	79°	1	2½	4½	12½	22½	31	37	45	52	62	0,906
2	84°	1	—	15	30	43	51	57	63	69	77	—
3	98°	—	—	2	—	27	43	54	63	73	83	0,905
3a	—	—	3	15	—	—	—	—	—	—	—	—
4	91°	—	3	10	26	38	49	55	63	71	78	0,908
5	89°	—	½	5	34	45	55	61	68	73	78½	0,911
5a	—	—	9	27½	40	47½	—	—	—	—	—	—

Bei allen diesen Proben tauchte das Thermometergefäß zu Anfang der Destillation eben noch in die Flüssigkeit ein; der „Siedepunkt" zeigt also natürlich eine viel höhere Temperatur an, als die, bei welcher die Dämpfe wirklich übergingen, und ebenso sind auch die späteren Temperaturen sämmtlich etwas zu hoch.

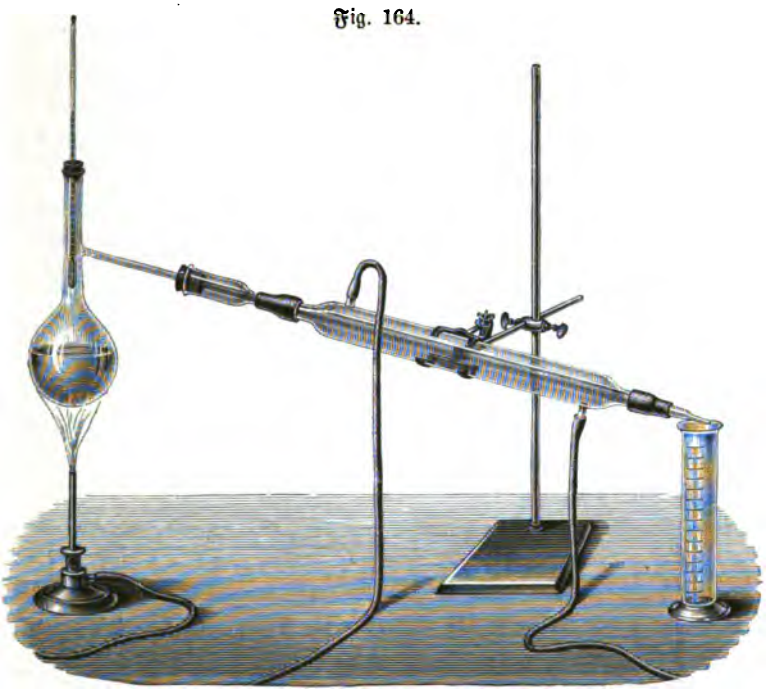
3a ist das Resultat der Rectification der ersten 43 Proc. von 3; 5a das der ersten 61 Proc. von 5.

Obige Tabelle zeigt, daß die Zusammensetzung des Vorlaufes namentlich bei den niedrigeren Siedepunkten eine sehr wechselnde sein kann, ohne daß dies durch das specifische Gewicht irgendwie angezeigt würde. Letzteres ist daher absolut werthlos für die Bestimmung des Handelswerthes einer Rohnaphta; selbst eine einfache Destillation der letzteren genügt noch nicht und man sollte jedenfalls wenigstens das bis 130° Uebergegangene rectificiren. Selbst dann bekommt man noch immer ganz abweichende Resultate, wenn man, wie in England gebräuchlich, das Thermometer in die Flüssigkeit reichen läßt, je nach der Größe der Retorte, der Menge der Flüssigkeit u. s. w. Das einzig Zuverlässige ist es, wenn man das Thermometergefäß bis zur Höhe des Abzugs-

rohres reichen läßt und am besten in einem eigentlichen Fractionirkolben arbeitet, an welchen man einen Liebig'schen Kühler ansetzt (Fig. 164). Noch besser wendet man einen Dephlegmirungsaufsatz an, wie Linnemann's Dreikugelapparat (vergl. nächstes Capitel). Es hat sich als das sicherste erwiesen, das Thermometergefäß genau wie hier gezeichnet einzustellen, nämlich so, daß sein oberes Ende in einer Linie mit der Unterseite des Dampfrohres steht.

Genauere Methoden zur Werthbestimmung von roher Naphta werden am Ende des 11. Capitels beschrieben werden.

Fig. 164.



Hohenhausen[1]) giebt folgende Resultate:

A. Englische Naphta.

°C.	Wigan Proc.	Yorkshire Proc.	Schottland Proc.
105	—	4	—
110	4	16	17
120	19	34	38
130	33	47	49
140	45	—	58
150	55	—	69

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 73.

B. Französische Naphta.

°C.	D'Anzin Proc.	Blanzy Proc.	Comp. Paris. de Gaz. Proc.
100	5	14	10
120	24	37	23
130	39	49	55
140	50	59	75
150	60	69	90
160	67	77	98
170	75	85	—

Davis (s. u.) giebt als Durchschnitt vieler Naphtasendungen aus allen Theilen Englands an:

Specif. Gew.	100°	110°	120°	140°	170°	200°
0,905	2	14	33	57	80	92

Ein guter Vorlauf sollte bei der ersten Destillation bis 100° mindestens 10 Vol.-Proc., bei der Rectification des bis 130° Uebergegangenen aber bis 100° mindestens 25 Proc. abgeben. Bis 170° giebt er im Durchschnitt 78 Proc. ab.

Watson Smith fand für den aus Theer von Wigan-Cannelkohle (S. 391) erhaltenen Vorlauf:

Unter	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
	15	20	10	6	9	7	11 Proc.

Folgendes sind Destillationsresultate von Rohbenzolen continentaler (hauptsächlich deutscher) Theere:

	Aus norddeutschem Theer			Aus süddeutschem Theer			Theer aus oberschlesischer Kohle	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	in Vol.-Proc.			in Vol.-Proc.			in Vol.-Proc.	
bis 80°	—	4,0	3,0	—	—	—	4,0	—
90°	3,0	6,0	5,0	9,0	8,0	5,0	9,5	4,0
100°	16,0	17,0	8,0	31,5	24,0	13,0	20,0	19,0
110°	28,0	32,0	12,0	48,0	37,5	24,0	31,0	35,0
120°	39,0	42,0	16,5	58,0	46,5	32,5	41,0	45,0
130°	47,0	50,0	22,0	67,5	53,0	39,0	46,0	52,0
140°	54,0	58,0	28,0	74,0	58,0	45,5	50,0	58,0
150°	60,0	64,0	33,5	78,0	64,5	50,0	57,0	64,0
160°	66,0	70,0	39,5	82,5	68,0	56,0	63,0	69,0
170°	—	76,0	46,0	86,5	71,0	60,0	—	73,5
180°	—	81,0	54,5	90,0	75,0	68,5	—	79,5
190°	—	86,0	65,0	95,0	79,5	—	—	—
200°	—	90,5	78,0	—	—	—	—	—

Bei III sind Vorlauf und Leichtöl nicht getrennt aufgefangen, alle übrigen Proben bestehen aus reinem Vorlauf.

Chemische Reinigung.

Der Vorlauf, ebenso wie die Leichtölnaphta, welche ihm ja ganz ähnlich ist (S. 340), wird regelmäßig vor jeder weiteren Rectification einer chemischen Reinigung (Waschung) unterworfen, bestehend in einer Behandlung mit Schwefelsäure und Alkalien, seltener mit oxydirenden Mitteln.

Die chemische Reinigung bezweckt sowohl die Entfernung der Phenole und Basen, als auch gewisser, durch Schwefelsäure veränderlicher Körper, welche sich durch Destillation vom Benzol nicht trennen lassen und im fertigen Producte häufig Veranlassung zur Gelb- und Braunfärbung geben. Die erste Operation besteht in der Regel in der Extraction des Phenols durch Natronlauge von 15 bis 20° Bé., was durchaus rationell ist, da die Rohöle in der Regel von 5 bis 15 Proc. Phenole enthalten, welche bei einer vorgängigen Reinigung durch concentrirte Schwefelsäure zum Theil als Sulfosäuren verloren gehen würden. Man kommt aus diesem Grunde auch mit weniger Schwefelsäure aus, wenn man das Waschen mit Lauge demjenigen mit Schwefelsäure vorhergehen läßt. Die Bestimmung der erforderlichen Menge an Natronlauge erfolgt in derselben Weise, wie wir dies im vorigen Capitel gesehen haben. Nachdem sich die alkalische Phenollösung in der Ruhe abgesetzt hat, trennt man sie durch Abziehen von dem darüber stehenden Oele und verarbeitet sie weiter mit dem aus Carbolöl gewonnenen Phenolat. Gut, wenn auch nicht absolut erforderlich ist es, wenn man nach dem Waschen mit Lauge nochmals mit Wasser nachwäscht, um die letzten Antheile von Alkali zu entfernen.

Das im Reinigungsapparate zurückbleibende Oel unterliegt hierauf einer weiteren Waschung mit concentrirter Schwefelsäure. Diese wird in der Regel in zwei Phasen ausgeführt. Man setzt zunächst etwa 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure von 66° Bé. zu und agitirt. Nach etwa einstündigem Rühren zieht man die theerartig gewordene Schwefelsäure, welche in der Ruhe rasch zu Boden sinkt, ab, und giebt weitere 5 Proc. Schwefelsäure von 66° Bé. zu, worauf man wieder eine Stunde das Rührwerk arbeiten läßt. Auch diese Säure läßt sich in dickem, theerartigem Zustande abziehen. Man wäscht mit Wasser unter geringem Zusatze von Lauge das rückständige Oel aus, so daß es säurefrei in die Destillirapparate gelangt. (Prüfung des Waschwassers mit rothem Lackmuspapier!)

Die Function der Schwefelsäure ist die, die Basen zu binden, die Olefine aufzulösen, sowie überhaupt die durch sie veränderlichen Körper zu entfernen. Sie wirkt auch auf das Naphtalin und das Phenol unter Bildung von Sulfosäuren, welche sich in der übrigen Säure auflösen. Auch das Thiophen und seine Homologen lösen sich zum Theil darin auf. Auf die eigentlich werthvollen Bestandtheile, das Benzol und dessen Homologen, namentlich die niedrigeren derselben, wirkt sie bei mäßiger Quantität und in der Kälte nur sehr unbedeutend ein; aber da ihre Einwirkung auch in dieser Beziehung nicht

gleich Null zu setzen ist, so soll man sie nicht mehr als nöthig verlängern und auch keinen Ueberschuß über das zur Reinigung Nothwendige hinaus nehmen.

Im Ueberschusse angewendet bildet die Schwefelsäure auch „Sulfoöle", d. h. theils Sulfosäuren, theils Sulfone, z. B. $(C_6H_5)_2SO_2$, welche in den Kohlenwasserstoffen gelöst bleiben.

Nach von Lunge[1]) angestellten Versuchen ist unter gleichen Umständen die lösende Wirkung der Schwefelsäure stärker bei den höheren Homologen als beim Benzol selbst. Nach fünf Minuten langer Behandlung mit 5 Proc. concentrirter Schwefelsäure verliert Benzol 0,1 Proc. (wenn es ganz thiophenfrei ist, noch weniger), Xylol aber 0,25 Proc. Die Menge der aufgelösten Kohlenwasserstoffe steigt mit der Menge der angewendeten Säure und mit der Temperatur. Nach der Behandlung mit Schwefelsäure nimmt Benzol eine gelbliche, Toluol eine grünliche, Xylol eine röthliche Farbe an; aber diese Farben verschwinden sämmtlich beim Waschen mit Wasser.

Für die zweite Waschung mit Schwefelsäure kann man nur die stärkste Säure des Handels verwenden, während für die erste Behandlung, welche hauptsächlich eine Entwässerung bezweckt, solche von etwa 60° Bé., welche wesentlich billiger ist, ausreicht.

Der Mechanismus der Schwefelsäurewäsche war lange Zeit ein dunkeles Gebiet und ist erst durch die bewunderungswürdigen Arbeiten von Kraemer und seinen Mitarbeitern völlig aufgeklärt worden. Man hat die Hauptwirkung der Schwefelsäure in der Entfernung gewisser undefinirbarer Substanzen, die man unter dem Phantasienamen „Brandharze" zusammenfaßte, gesucht, neben welchen auch Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, Basen ꝛc. in Lösung gehen. Kraemer und Spilker[2]) aber zeigten, daß die Wirkung der Schwefelsäure eine condensirende ist, indem sie gewisse Bestandtheile des Rohbenzols, wie Cumaron, Inden, Cyclopentadiën zu harzartigen Verbindungen polymerisirt, und andererseits auch moleculare Verbindung des Styrols mit Methylbenzolen verursacht. (Vergl. Cap. III, S. 169, 206 und 239.)

Der Mischapparat zur chemischen Reinigung der Rohnaphta muß natürlich den Säuren und Alkalien Widerstand leisten können. Man wendet dazu an vielen Orten mit Blei ausgekleidete Holzgefäße an, wobei die einzelnen Bleitafeln nicht mit Weichloth, sondern durch Zusammenschmelzen mit der durch Luft angeblasenen Wasserstoffflamme verbunden sein müssen. An anderen Orten aber nimmt man gußeiserne Gefäße, welche so gut wie keinen Reparaturen ausgesetzt sind, die bei Bleigefäßen leicht vorkommen. Gußeisen wird von der starken Schwefelsäure überhaupt so gut wie gar nicht angegriffen, und noch weniger, wenn sie sich mit theerigen Bestandtheilen beladen hat. Daher kann man auch ohne allen Schaden gußeiserne Maschinentheile für Rührapparate anwenden, und auch die Ablaßhähne findet man sogar oft aus diesem Metalle angefertigt, obgleich solche aus Hartblei, Hartgummi oder Steinzeug entschieden vorzuziehen sind. Ganz zu verwerfen sind dagegen Hähne aus Messing oder Rothguß, welche in kürzester Zeit undicht werden.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1883, S. 5 u. 57. — [2]) loc. cit.

Bei der großen Flüchtigkeit des Benzols kann die Arbeit der Reinigung natürlich nur in geschlossenen Apparaten erfolgen und der Ablaßhahn muß jederzeit so eingerichtet sein, daß man die sich am Boden ansammelnde Reinigungssäure, sowie das Wasser ꝛc. bis auf den letzten Tropfen abziehen kann. Man giebt daher am besten dem Boden Fall nach einer Seite hin, oder macht ihn conisch, und bringt an der tiefsten Stelle den Hahn so an, daß kein Theil desselben über den Boden hinausragt, daß also durchaus keine Mischung von Flüssigkeiten beim Ablassen stattfinden kann, wenn man mit genügender Vorsicht verfährt; vergl. auch S. 519.

Das Mischen der Naphta mit den Reinigungsmitteln kann in kleineren Etablissements genügend durch Handarbeit geschehen, um so mehr, als ja nur wenige Procente des Theers dieser Operation unterliegen. In diesem Falle verwendet man ein Rührwerk, das statt der Riemenscheiben zum Antriebe eine Handkurbel besitzt. Ganz ausgeschlossen aus sanitären und feuerpolizeilichen Gründen ist das Rühren mittelst Rührscheites oder Krücke im offenen Gefäße.

Es liegt auf der Hand, daß dem Mischen mit der Hand dasjenige auf mechanischem Wege weitaus vorzuziehen ist, und alle größeren Fabriken thun wohl auch heutzutage das letztere. Auch hierbei wendet man zuweilen die Mischung durch einen vielfach vertheilten Luftstrom an, wie sie für das Carbolöl, S. 519, beschrieben worden ist. Die Mehrzahl der Fabriken zieht jedoch in diesem Falle mechanische Rührwerke vor, weil der Luftstrom leicht Verlust durch Mitführen von Benzol verursachen kann; doch wird dies kaum ernstlich sein, da das Mischen nur 10 bis 15 Minuten zu dauern braucht. Es seien daher hier wenigstens einige von den verbreitetsten Mischmaschinen kurz erwähnt. Schon S. 519 ist auf den Hübner'schen Apparat hingewiesen worden, welcher nach Art eines Butterfasses construirt ist, indem die Mischung durch einen vertical auf- und abgehenden, mit vielen Löchern durchbohrten Kolben geschieht (also ganz nach dem Principe der oben beschriebenen Mischung mit Handkrücken). Ein ähnliches Princip liegt dem nach Riebeck's Angaben von Jung und Must in Halle construirten Apparate[1]) zu Grunde, nur daß bei diesem die Bewegung, statt durch eine Transmission, durch einen direct auf das Mischgefäß aufgesetzten Dampfcylinder geschieht, dessen Kolben mit der Mischscheibe an einer Kolbenstange sitzt. Die Mischmaschine von Rolle[2]) besteht aus einem schiefliegenden gußeisernen Fasse, dessen Schwerpunkt in die horizontale Welle fällt, mit Schöpflöffeln zum Auffangen der sich an der Peripherie bewegenden schweren Säuren und Laugen. Diese, sowie die von Voigt[3]) construirte Mischmaschine, scheinen weniger für unseren Zweck geeignet, als die Hübner'sche oder auch die von Jacobi[4]). Bei letzterer (Fig. 165 a. f. S.) ist der gußeiserne Cylinder *aa* von einem äußeren schmiedeeisernen Dampfmantel *bb* umgeben (welcher für Rohnaphta fortfallen kann, aber für Carbolsäure, Naphtalin ꝛc. unentbehrlich ist) und am Boden conisch vertieft. In dieser Vertiefung drehen sich die Schaufeln einer hori-

[1]) Beschrieben von Fuhst, Dingl. Polyt. Journ. 166, 21. — [2]) Wagner's Jahresber. 1862, S. 680. — [3]) Dingl. Polyt. Journ. 167, 261; nach Jacobi (ebendas. 168, 264) ganz unbrauchbar. — [4]) Ibid. 168, 261.

zontalen Rührwelle *c*, welche durch eine verticale Welle *d* seitlich bewegt wird, so daß der Inhalt des Mischgefäßes überall frei zugänglich ist. Bei der aus der Figur ersichtlichen Einrichtung sind Stopfbüchsen vermieden, weil deren Packung gegen die Schwefelsäure nicht haltbar gemacht werden konnte und die Säure bald die Wellenhälse ausfraß, so daß eine Dichtung unmöglich wurde. Verbleien, Asbestpackung ꝛc. halfen nichts. Der Heizdampf, welcher natürlich in unserem Falle überflüssig ist, tritt in der Höhe von *f* ein und das Condensationswasser bei *g* aus. *h* zeigt den Flüssigkeitsstand incl. Waschmittel. Die Stutzen *i* und *k* dienen zum gesonderten Ausflusse des Oeles und Waschmittels. Das Gefäß *aa* sollte aus einem Stücke gegossen und beim Gusse

Fig. 165.

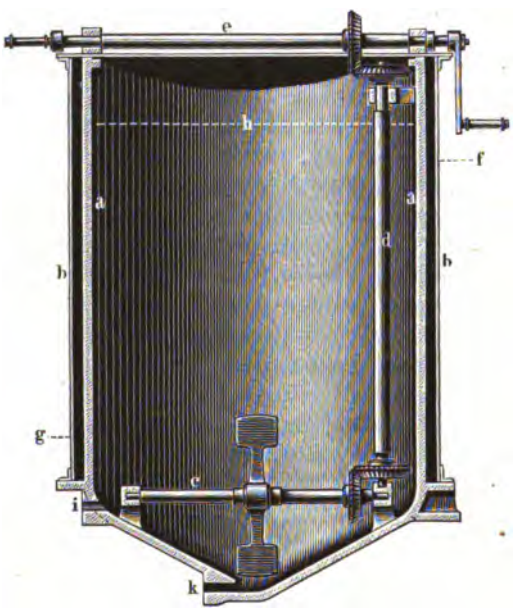


Fig. 166.

der Boden nach unten gerichtet sein, um Blasen zu vermeiden, welche besonders der Säure gegenüber sehr schädlich wären. Die Antriebswelle *e* macht 45 bis 50, die Rührwelle *c* 64 bis 72 Umdrehungen in der Minute. Der Apparat, welcher bei der gezeichneten Größe drei Tonnen faßt, kann von zwei Mann bedient werden; da das Drehen immer nur wenige Minuten dauert kann man von Maschinenbetrieb absehen.

Eine sehr gute Construction eines Mischungsgefäßes zeigt Fig. 166. Innerhalb des äußeren Gefäßes ist hier ein kleiner Cylinder, der oben und unten offen ist und in seiner Mitte eine senkrechte Welle mit einer archimedischen Schraube trägt. Durch die Umdrehung der letzteren wird die, stets schwerere, Säure oder Lauge in dem inneren Cylinder gehoben und über dessen Rand in die den äußeren Cylinder füllende Naphta ausgegossen. So wie sie

heruntersinkt, wird sie wieder von der Schraube erfaßt, und auf diesem Wege eine sehr gute Mischung bewirkt.

Einen ähnlichen Apparat haben sich Burt Boulton und Haywood und E. R. Gabbett patentiren lassen. Durch conische Gestaltung des inneren Cylinders erreichen dieselben mit ihrem „Rapid Mixer“ entweder eine Bewegung der Flüssigkeit von oben nach unten oder umgekehrt, je nachdem sie das weite Ende des Einsatzstückes nach oben oder nach unten anordnen, wie dies auf den Fig. 167 und 168 angedeutet ist.

Das Mischgefäß muß hoch genug aufgestellt sein, um von dem in seinem Boden angebrachten Hahne noch Fall zu haben, sowohl zum Abziehen der Schwefelsäure als zu dem der Waschwässer und Laugen. Die Schwefelsäure wird manchmal gleich in Ballons gefüllt, sonst aber durch eine Bleirinne nach einem außerhalb belegenen Reservoir abgeleitet. Die Waschwässer läßt man nicht direct weglaufen, weil es fast unmöglich ist, zu verhindern, daß nicht hin

Fig. 167.

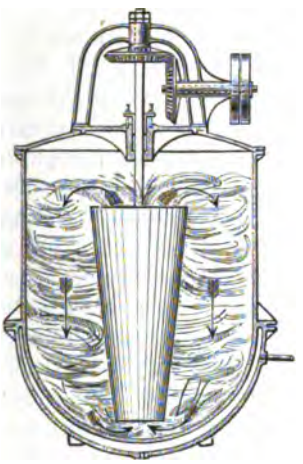
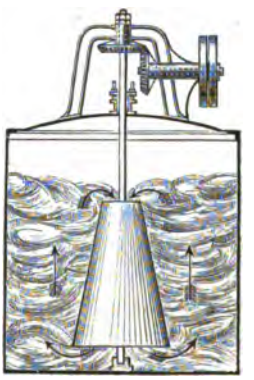


Fig. 168.



und wieder ein wenig Oel mit denselben kommt. Man führt daher den Ablaufcanal in das Reinigungshaus hinein und läßt ihn daselbst in einem Wassersacke endigen, in welchen man die Waschwässer durch eine Rinne einlaufen läßt. Zugleich giebt man dem Boden des Hauses Fall nach dieser Stelle hin, so daß irgend vergossene Oele nach diesem Wassersacke zu geschwemmt werden können. Der Abfluß findet aus dem Wassersacke in den Canal nicht von oben, sondern durch einen Siphon, d. i. ein bis nahe an den Boden reichendes Rohr statt, welches sich oben rechtwinkelig abbiegt und durch die Seite des Wassersackes hindurch in den Abflußcanal reicht. Da nun der Abfluß immer vom Boden des Wassersackes ausgeht, so kann sich das Oel ungestört oben ansammeln, um von Zeit zu Zeit abgeschöpft zu werden.

Die Mischarbeit wird folgendermaßen ausgeführt. Man vernachlässige nie, nachdem die zu reinigende Naphta in den Mischbottich eingepumpt ist, derselben etwas Ruhe zu lassen und das sich unten ansammelnde Wasser, an

welchem es nie ganz fehlen wird, vollständig abzuziehen, ehe man die Schwefelsäure zusetzt, welche sich sonst verdünnen würde. Ein umsichtiger Arbeiter ist im Stande (und dies gilt auch bei den folgenden Reinigungsarbeiten), durch vorsichtige Stellung des Hahnes, Beobachtung der Farbe und Probiren mit dem Finger das Wasser ohne einen Tropfen Oel abzulassen. Sollte es doch, etwa bei weniger geübten Arbeitern, vorkommen, daß etwas Oel mitläuft, so wird dieses in dem eben beschriebenen Wassersacke zurückgehalten.

Das Quantum der zur Reinigung erforderlichen Schwefelsäure ist natürlich den Umständen nach verschieden; doch nicht so bedeutend, als man denken könnte. Nach der Erfahrung genügen 8 bis 10 Proc. des Oeles, und zwar sowohl bei Vorlauf als bei Leichtölnaphta. Bei Mehrzusatz ist der Reinigungsverlust größer, bei Minderzusatz sind die Destillate, namentlich die Solventnaphta, nicht mehr bleibend farblos und naphtalinfrei zu erhalten. Frisch destillirte Oele beanspruchen immer etwas weniger Säure als alte Oele, in welchen die Brandharzbildung schon weiter fortgeschritten ist.

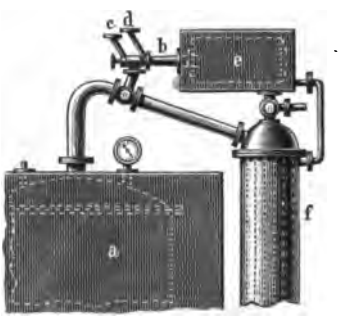
Bei Anwendung einer Mischmaschine genügt eine Zeit von 10 bis 15 Minuten zum gründlichen Durchmischen der Säure mit dem Oele. Hierauf muß man mindestens drei Stunden warten, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat. Noch besser nimmt man das Mischen als letzte Tagesarbeit vor und läßt über Nacht absitzen, aber auch nicht länger, weil die Reinigungssäure nach dem vollständigen Erkalten so dickflüssig wird, daß sie nur sehr schwer aus dem Hahne läuft; auch scheiden sich bisweilen ganze Klumpen einer pechartigen Masse aus, welche den Hahn ganz verstopfen. Wenn sich die Säure auch nach kürzerem Stehen allzu dick zeigt, so ist dies ein Zeichen, daß die Unreinigkeiten in diesem Falle sehr bedeutend waren, daß z. B. eine Verunreinigung des Vorlaufes mit übergestiegenem Theer, oder der Leichtölnaphta mit leichtem Oele stattgefunden hat. Man hätte, wenn man dies vorher gewußt hätte, von vornherein mehr Schwefelsäure nehmen sollen und wird später auch mehr Lauge gebrauchen. Auf demselben Wege wird man also eine früher vorgefallene Nachlässigkeit der Arbeiter noch nachträglich entdecken können. Umgekehrt, wenn die Reinigungssäure zu dünn erscheint, ist dies ein Zeichen, daß zu viel Säure zugesetzt oder daß das Wasser nicht vollkommen abgelassen worden war. Beides sollte nicht vorkommen. Im Allgemeinen wird man finden, daß die Säure durch Aufnahme von Stoffen aus den Theerölen ihr Volumen verdoppelt hat.

Es ist erforderlich, die Säure bis auf den letzten Rest abzulassen, und den Boden und Hahn des Gefäßes dem entsprechend einzurichten. Wenn ein Rest von Säure zurückbliebe, so würde sich aus dieser beim Verdünnen durch das erste Waschwasser ein großer Theil der gelösten Stoffe wieder ausscheiden und die Naphta aufs Neue verunreinigen. Man läßt die Reinigungssäure direct in schmiedeeiserne oder mit Blei ausgeschlagene hölzerne Reservoirs laufen, in denen sie zu weiterer Verarbeitung oder zum Verkaufe angesammelt wird; niemals darf dieselbe, auch selbst in verdünntem Zustande, in Flußläufe eingeführt werden, da schon geringe Mengen dem Fischstande äußerst gefährlich sind.

Falck[1]) schreibt folgendes Verfahren vor, um die Wegführung von Naphta mit den letzten Theilen der Säure in Form einer Emulsion, und zugleich die Verunreinigung der Naphta durch Ausscheidungen aus zurückgebliebener Säure bei Zusatz von Wasser zu vermeiden. Nach Abzug der ersten Reinigungssäure rührt er die Naphta 15 Minuten mit 0,5 Proc. Schwefelsäure von 60° Bé., zieht diese ab und wiederholt die Operation mit Säure von 50° Bé. Nachdem die Stärke der schmutzigen Säure allmälig heruntergebracht worden ist, kann man die letzten Spuren derselben mit Wasser oder Alkalien entfernen, ohne daß eine Emulsion sich bilden wird.

Nach Abziehen der Schwefelsäure folgt ein Waschen mit Wasser. Man läßt etwa ein Fünftel vom Volumen der Naphta an Wasser zulaufen, mischt eine Viertelstunde gut durch und läßt eine halbe Stunde absitzen. Das stark rothgefärbte Wasser wird durch den Bodenhahn, mit aller Vorsicht gegen das Mitkommen von Oel, abgelassen und fließt durch den Wassersack im Boden des Hauses fort. Diese Waschung wiederholt sich noch dreimal, und wenn das letzte Wasser noch etwas Färbung zeigt, noch einmal. Auch das fünfte Wasser schmeckt noch etwas bitterlich, was aber wohl mehr von der Naphta herrühren mag; auch eine schwache Reaction auf Lackmuspapier schadet nichts, aber jedenfalls sollte das Wasser so gut wie gar keine Färbung mehr zeigen. Wirkungsvoller und kürzer als das häufige Auswaschen mit Wasser, und in Folge Arbeitsersparniß ebenfalls nicht theurer, ist eine einmalige Waschung des Oeles nach dem Säuern unter Zusatz von etwas Natronlauge, wie schon früher erwähnt.

Fig. 169.



H. Hirzel (D. R.-P. Nr. 34 315) verbindet die Destillation der Oele mit dem chemischen Waschen zu einer Operation, indem er die Dämpfe des leichten Oeles mit den Chemikalien in Form eines Staubregens innig mengt. Fig. 169 zeigt bei *a* die Blase, *b* den Injector (Zerstäuber), *c* das Dampfrohr, *d* das die Chemikalien führende Rohr, *e* den Vorkühler, *f* den eigentlichen Kühler.

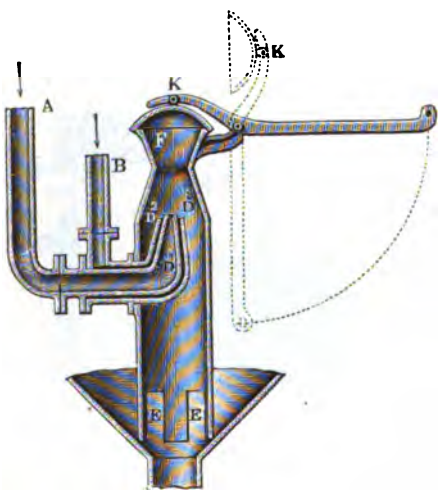
Der Verlust beim Reinigen beträgt erfahrungsgemäß durchschnittlich 8 Vol.-Proc. der Mischung von Vorlauf und Leichtölnaphta. Bei guten Oelen sinkt er häufig auf 5 Proc., selbst 4 Proc., bei schlechten kann er auf 12 Proc. ansteigen. Frische Producte erfordern nicht nur weniger Reinigungschemikalien als alte Oele (S. 612), sondern erleiden auch weniger Reinigungsverlust. Der letztere kann bei sorgloser Arbeit, wenn zu viel Naphta mit dem Wasser wegläuft, auf das Doppelte und mehr des wirklich unvermeidlichen steigen; auch

[1]) Chem.-Ztg. 1885, S. 1869.

der Wassersack kann nicht ganz davor schützen, da stets ein wenig Naphta im Wasser suspendirt bleibt.

Bei der Destillationsanalyse von gereinigter Naphta findet man die Siedepunkte meist ein wenig höher als bei derjenigen des Rohmateriales. Es wird also die Entfernung der hochsiedenden Körper (Phenole, Naphtalin, Basen) durch diejenige der leichter siedenden (Methane, Olefine, Schwefelverbindungen ꝛc.) mehr als compensirt. Eine vollkommene Reinigung, so daß nur Benzol und seine Homologen zurückbleiben, ist natürlich nicht zu erwarten; namentlich bleibt stets noch Schwefelkohlenstoff, oft in nicht unbedeutender Menge, zurück, und selbst das „chemisch reine" Benzol, Toluol ꝛc. enthielt früher, ehe Victor Meyer das Thiophen und dessen Homologen entdeckt hatte, diese Körper, ohne daß man etwas davon wissen konnte. Specielle Verfahren zur Entfernung einzelner Theerbestandtheile werden wir weiter hinten kennen lernen.

Fig. 170.



Zur Reinigung des Steinkohlentheerbenzols hat die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) rauchende Schwefelsäure vorgeschlagen. Nach ihr genügt ein Zusatz von 4 Proc. mit einem Gehalte an SO_3 von 20 bis 25 Proc., welche in einem eigenartig construirten Apparat eingestäubt, während das Rohbenzol mit sich selbst agitirt wird. Um eine vollkommene Wirksamkeit des Anhydrids zu erreichen, ist eine vorherige Entwässerung des Benzols mit 66° Schwefelsäure erforderlich. Der Apparat besteht aus einem cylindrischen Gehäuse D^3 (s. Fig. 170), in welches zwei concentrisch in einander steckende, kegelförmige Düsen D^1 und D^2 münden. Der inneren Düse D^1 wird durch Rohr A Druckluft, bezw. Gas oder Druckflüssigkeit, und dem Zwischenraum zwischen Düsen D^1 und D^2 durch Rohr B die zu zerstäubende Säure zugeführt. Oberhalb der Düsenmündung hat das Gehäuse eine kegelförmige Verengerung und darüber eine trichterförmige Erweiterung F, welche durch eine Klappe K verschließbar ist, das untere Ende des Gehäuses ist mit Schlitzen E versehen, um die zu reinigende Flüssigkeit eintreten zu lassen.

Der Apparat wird am tiefsten Punkte eines mit Rohöl, bezw. Destillaten desselben, gefüllten Kessels aufgestellt; das Gehäuse füllt sich mit Oel und der

[1]) D. R.-P. Nr. 92018 u. 93702; Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 406 u. 629.

Apparat wird dadurch in Thätigkeit gesetzt, daß durch *A* und somit durch die innere Düse D^1 Luft oder Gase unter Druck eingepreßt werden. Dieser Strahl bewirkt bei geöffneter Klappe *K* eine heftige Aufwärtsbewegung des Oeles im Apparate von *E* nach *F*. In dem Rührwerke wird das jeweils zu reinigende Destillat central aufsteigen und darauf wieder dem tiefsten Punkte zuströmen, wo es bei *E* in den Apparat eingesaugt wird, um von Neuem in den Kreislauf einzutreten.

Die rauchende Schwefelsäure fließt durch die Leitung *B* zu; in dem Augenblicke, wo sie zwischen die Berührungsflächen des aus D^1 kommenden Luft- bezw. Gasstromes und des in D^3 befindlichen Oelstromes von verschiedener Geschwindigkeit gelangt, wird sie mitgerissen, zwischen jenen Flächen fein zerrieben und in diesem Zustande dem in dem Apparate aufsteigenden Oele zugemischt. Ist die Zerstäubung beendet, so schließt man die Klappe *K* und läßt so viel Druckluft durch *A* in den Apparat eintreten, daß sie, bei *E* austretend, das Oel in wallende Bewegung bringt. Dadurch erzielt man ein rasches Sichzusammenballen der fein vertheilten Säureharztheilchen und ein schnelles Absetzen des Säureharzes nach Beendigung der Luftagitation. In der Abklärungsperiode verhindert die geschlossene Klappe *K* das Eintreten von Säureharz in den Apparat und somit eine Verstopfung der feinen Düsenöffnungen. Der Apparat ist so eingerichtet, daß die aus dem Oele sich abscheidenden Säureharze überall von demselben abfließen und sich nicht auf ihm festsetzen können.

Wegen der großen Flüchtigkeit des Benzols agitirt man dasselbe, wie Eingangs schon erwähnt, nicht mit Preßluft, sondern mit sich selbst. In diesem Falle wird im Agitator so viel Oel vorgelegt, daß es etwa 1 bis 1,5 m über dem Apparate steht; das übrige Oel wird zum Zwecke der Mischung durch den Zerstäuber gedrückt, indem man es entweder durch eine Druckpumpe mit Windkessel oder durch ein Druckfaß unter Druck setzt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man das Oel aus dem gefüllten Agitator durch eine Pumpe aussaugt und durch den Zerstäuber in ersteren zurückdrückt. Eine in allen Theilen aus Gußeisen construirte Pumpe wird durch Säureharz nicht angegriffen, wenn man die bewegten Theile an den Stellen, an welchen sie mit Luft in Berührung kommen, durch Petroleum oder Schmieröl vor Feuchtigkeit schützt.

Der Verbrauch an Oleum ist gegenüber demjenigen an concentrirter Schwefelsäure etwa um die Hälfte geringer. Man erzielt erheblich bessere Resultate bei Anwendung dieses Verfahrens, als bei Verwendung gewöhnlicher Schwefelsäure oder von Oleum ohne Zuhülfenahme dieses Apparates, und der Oelverlust ist ein wesentlich geringerer, als nach den seitherigen Reinigungsmethoden. Nach dem Abziehen der Säureharze wäscht man mit Wasser unter Zusatz von Alkalien nach und verfährt weiter auf bekannte Weise. Es braucht nicht besonders erwähnt zu werden, daß man die Reinigung mit Oleum nicht schon bei rohen Oelen, welche stark wasserhaltig sind, und somit das Anhydrid rasch zersetzen würden, sondern erst bei bereits gereinigten und rectificirten Benzolen als letzte Operation vor dem Zerlegen in die reinen Kohlenwasserstoffe anwendet.

Die Mischmaschine befindet sich häufig in dem gleichen Raume, in welchem

auch die Dampfblasen mit den Vorlagen, und die Vorlagen der Benzolblase (s. u.) stehen. Vielfach trennt man auch die Reinigungsvorlage räumlich von der Dampfdestillation und erbaut letztere an einer Stelle der Fabrik, in deren Nähe sich keinerlei Feuerungsanlagen befinden, was bei einem ausbrechenden Brande nur von Vortheil sein kann.

Man sollte wegen der Feuersgefahr bei dem Bau dieses Gebäudes kein Holz anwenden, und am besten auch den Dachstuhl von Eisen machen; bei gewelltem Blech braucht man ja nur einen leichten Dachstuhl. Im Dache müssen schließbare Ventilationsklappen vorhanden sein. Feuer (selbst Zündhölzchen) sollten in diesem Raume nie zugelassen werden; die Beleuchtung sollte durch Reflectoren von außen [1]), oder durch elektrisches Licht geschehen. Innen und außen sollten Wasserhähne und Schläuche vorhanden sein, um jeden Ort leicht mit Wasser erreichen zu können. Uebrigens eignet sich reines Wasser sehr schlecht zum Löschen eines Brandes von leichten Theerölen, weil diese auf ihm schwimmen; Ammoniakwasser dagegen, welches ja stets vorhanden ist, löscht ausgezeichnet, jedenfalls wegen der Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium aus demselben [2]). Auch Verschütten mit Sand, Asche ꝛc. wirkt besser als Wasser. Am sichersten dürfte es sein, da ja ohnehin stets ein Dampfkessel vorhanden ist, ein oder mehrere Dampfrohre in den Raum einmünden zu lassen, aus welchen man durch von außen zugängliche Hähne beim Entstehen eines Feuers Dampf ausströmen lassen kann, welcher die Luft aus dem Raume verdrängt und das Feuer erstickt. Thüren und Fenster des Raumes sind in diesem Falle am besten mit automatisch sich schließenden eisernen Schiebern versehen, welche durch einen einzigen Druck ausgelöst werden können.

Das auf S. 607 bis 612 beschriebene chemische Reinigungsverfahren ist wohl das fast allgemein übliche. Die nun zu erwähnenden anderweitigen Verfahren scheinen in der Praxis nicht mehr üblich zu sein. Mansfield nahm auf jede Gallone Benzol (= 9 Pfund) $^1/_2$ Pfd. Schwefelsäure und $^1/_{16}$ Pfd. Salpetersäure von 1,30 specif. Gew.; zuweilen auch noch etwas Chlorkalk und Salzsäure. Für Toluol nahm er $^3/_4$ Pfd. Schwefelsäure und $^1/_4$ Pfd. Salpetersäure. Zur alkalischen Waschung nimmt er Kalkwasser oder Natronlauge. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe läßt er fünf bis sechs Stunden mit einem Viertel ihres Volums Natronlauge von 1,130 specif. Gew. unter Rückfluß des

[1]) Lunge hat (Dingl. Polyt. Journ. 259, 138) einen Fall beschrieben, wobei in einer Petroleumraffinerie aus einer heißen Blase nach Abnahme des Mannlochdeckels Dämpfe in solcher Menge ausströmten, daß eine Explosion entstand, indem die Dämpfe sich an einer außerhalb des Gebäudes in einer Entfernung von 6 m stehenden Laterne entzündeten; das Auflodern verursachte ein Zurückschlagen der Flamme in das Gebäude, welches ganz zerstört wurde.

[2]) Diese schon in Lunge's „Destillation des Steinkohlentheers", 1867, S. 101, gemachte Bemerkung wird von Watson Smith (Chem. News, 2. Mai 1879) bestätigt. Etwas später machte Smith dieselbe Bemerkung und empfahl die Anwendung von Gaswasser, das man in geschlossenen Behältern mit passenden Röhrenleitungen aufbewahren sollte, sehr dringend zur Bekämpfung von Feuersgefahr in Baumwollspinnereien ꝛc. Starke Ammoniakflüssigkeit ist auch von einem Ausschusse der Münchener Polytechnischen Gesellschaft zum Löschen von Petroleumfeuern empfohlen worden (Färbereimusterzeitung 1882, Nr. 26).

Destillirenden sieden, destillirt dann ab und reinigt mit verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure.

Nach Ronalds und Richardson versetzt man zweimal mit Schwefelsäure, mischt mehrere Stunden, wobei sich große Hitze entwickelt (vermuthlich durch zu starke Einwirkung), wäscht mit Wasser und dann mit Kalkmilch oder verdünnter Natronlauge. Sie warnen davor, das Licht auf die frische Naphta einwirken zu lassen, weil sich sonst das Wasser daraus nicht leicht abscheide.

Young[1]) behandelt mit Chlorkalk unter allmäligem Zusatze von verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge, wodurch sich die oxydirten Producte als schwarze Schicht unten abscheiden, von welchen das klare Oel leicht abgezogen werden kann. Hierdurch lasse sich der Theer von Gasfabriken, in denen die reicheren schottischen Cannelkohlen verarbeitet werden, mit Vortheil in die gewöhnlichen Producte der Paraffinindustrie umwandeln (?).

Nach den Versuchen von Breitenlohner[2]), welche allerdings mit Torfölen angestellt waren, ist die Anwendung der oxydirenden Substanzen, sowie auch diejenige des Kalkes an Stelle der Natronlauge, mit so viel Mißlichkeiten verknüpft, daß man doch immer wieder zu der von Schwefelsäure und Aetznatron zurückkommen muß.

Verwerthung der Theeröl-Reinigungssäure.

Die Reinigungssäure zeigt durchschnittlich 1,365 specif. Gew. und enthält dann etwa so viel Säure, als 45 Proc. englischen Vitriolöles entspricht. Sie ist für den Theerdestillateur eines der lästigsten Abfallproducte, das man sich denken kann, da sie beim Eingießen in Canäle, Bäche und Flüsse alle Fische tödtet und schon von weitem durch den Gestank und die rothe Farbe des Wassers merklich wird. Es war also von vornherein geboten, sich nach irgend welcher Verwerthung für diese Säure umzusehen, selbst wenn man keinen Profit daraus zöge. Daß das aber nicht leicht ist, scheint dadurch erwiesen, daß Lunge in allen von ihm im Jahre 1880 besuchten Fabriken zugegeben wurde, man könne nichts mit der Reinigungssäure anfangen und lasse sie irgendwo vergraben oder weglaufen. Jedenfalls sollte man sie dann vorher durch Sättigung mit Kreide unschädlich machen.

Wenn man die Reinigungssäure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so scheidet sich der größte Theil der Verunreinigungen als zähflüssige theerige Substanz von sehr üblem Geruche an der Oberfläche aus und kann abgeschöpft werden. Dieser, ihrem Volum nach unbedeutenden Substanz kann man sich leicht durch Vergraben entledigen, aber auch durch Verbrennen, wo es auf die entstehende schweflige Säure nicht ankommt. Vielleicht wird sich aus dieser Substanz ein brauchbarer Farbstoff abscheiden lassen; wenigstens löst sie sich in Alkohol mit schöner rother Farbe auf. In Benzol oder Naphta ist sie unlöslich.

Die verdünnte Säure, welche nach Abscheidung dieser Substanzen zurück-

[1]) Nach Hofmann's Report by the Juries, 1862, p. 140. — [2]) Dingl. Polyt. Journ. 167, 378.

bleibt, ist noch roth oder braun gefärbt und übelriechend; sie enthält noch theerige Substanzen, namentlich sämmtliche Basen (Pyridin ꝛc.) und Sulfosäuren. Man hat den Vorschlag gemacht, sie zur Zersetzung des carbolsauren Natrons anzuwenden (S. 523), aber hierzu eignet sie sich nicht, weil, abgesehen von den Farbstoffen, die Sulfosäuren und Basen das Phenol zu sehr verunreinigen würden. Sie kann jedoch zur Fabrikation von Superphosphat verwendet werden, wobei die theerigen Substanzen vielleicht Schutz gegen Insectenlarven ꝛc. gewähren. In Schottland wird sie wirklich hierzu verwendet. Kleine Mengen könnte man auch zur Fabrikation von Eisen- und Kupfervitriol verwerthen (s. u.).

Ein Patent von W. P. Jenny [1]) zur Verwerthung der Abfallsäure bezieht sich zwar auf diejenige von der Petroleumreinigung, dürfte aber auch vielleicht in unserem Falle (wenn überhaupt) anwendbar sein. Man soll nach der einen Methode die Säure mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnen und das sich ausscheidende übelriechende Oel mehrmals mit kochendem Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda, waschen. Dann destillirt man es bis 250°, und bläst darauf 48 Stunden lang durch den in der Retorte gebliebenen Rückstand einen Strom Luft hindurch. Der Sauerstoff der Luft wird begierig absorbirt und es entsteht eine nach dem Erkalten tiefbraune, harzige Masse. Nach der anderen Methode erwärmt man die Abfallsäure mehrere Tage lang auf 100 bis 150°, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser untersinkt, gießt sie in Wasser und wäscht das Abgeschiedene mit viel Wasser, oder versetzt es vorher mit dem gleichen Volum Petroleumäther, in welchem Falle die Mischung obenauf schwimmt. Das je nach dem Grade der Oxydation mehr oder weniger harte Product ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Alkalien, aber leicht löslich in allen Fetten und Oelen, Naphta, Benzol ꝛc., auch in Schwefelsäure von 66° Bé. Mit Guttapercha oder Kautschuk in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen, bildet es einen elastischen Körper, welcher als Isolirungsmaterial dienen kann; in den leichten Kohlenwasserstoffen des Petroleums aufgelöst, giebt es einen brauchbaren Asphaltlack.

Die Société Oléo Graisse [2]) verarbeitet nach Rave's Verfahren die beim Raffiniren von Petroleum mittelst Schwefelsäure erhaltenen, bislang werthlosen Theerrückstände in folgender Weise. Die Rückstände werden mit Eisenbohr- oder -feilspänen oder mit Kupfer-, Zink- oder anderen Metalläbfällen zusammengeknetet, wobei man etwas mehr Metall nimmt, als zur Neutralisation der Schwefelsäure erforderlich ist. Ist nach längerer oder kürzerer Einwirkung die Säure neutralisirt, so behandelt man die Masse in geheizten Behältern mit siedendem Wasser, wobei das Sulfat gelöst wird und die Harze geschmolzen an die Oberfläche steigen. Dieselben haben, nachdem durch Waschen mit heißem Wasser die Salze vollständig entzogen sind, die mechanischen Eigenschaften des best gereinigten weichen Asphaltes. Die Waschwässer dienen zum Lösen frischer Mengen von Salzen bei den folgenden Operationen, und die aus den geheizten Behältern, in denen sich auch der Ueberschuß des Metalles zu Boden

---

[1]) D. R.-P. Nr. 3577; Dingl. Polyt. Journ. 232, 285. — [2]) W. P. Thompson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1888, p. 303 nach „Chem.-Ztg." 1888, S. 145.

gesetzt hat, abgelassene Sulfatlösung läßt man in geeigneten Gefäßen umkrystallisiren.

Der erhaltenen schwarzen Masse, welche für viele Zwecke zu weich ist, giebt man durch Erhitzen in einer Retorte die erforderliche Härte, wobei man die abgegebenen Kohlenwasserstoffe sammelt und als Naphta verwerthet. Der gewonnene Asphalt ist sehr rein und kann zu den meisten Zwecken dienen, zu denen die reinsten natürlichen Asphalte verwendet werden; in Elasticität und Dehnbarkeit ähnelt er dem Kautschuk. Die Gesellschaft verkauft ihn unter der Benennung „Mineral caoutchoucbitumen". Eine Tonne des sauren Theers liefert 10 cwt. dieses gereinigten Asphaltes. Beim weiteren Erhitzen desselben in der Retorte, bis nur noch ca. $^6/_{10}$ des ursprünglichen weichen Asphaltes rückständig sind, erhält man eine in Naphta lösliche Masse, welche fast so hart ist wie Ebonit. Dieses Material ist ein ausgezeichneter Nichtleiter der Elektricität und wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen, so daß es sich sehr gut zur Isolirung von galvanischen Batterien, von Leitungsdrähten und Kabeln, sowie zum Ueberziehen von Säurebehältern eignet. Durch Unterbrechen der Destillation zu verschiedenen Zeitpunkten kann man der Masse verschiedene Härtegrade geben, und erhitzt läßt sie sich in beliebige Formen pressen, so daß sie als Substitut für Papiermaché dienen kann. Mischt man den Mineral-Kautschuk-Asphalt mit ca. 40 Proc. Sägemehl und etwas Kalk, erhitzt im Eisenkessel und preßt in Formen, so erhält man ein ausgezeichnetes Brennmaterial, das ohne zu schmelzen brennt, wenig Asche liefert und für die Gegend am Kaspisee ꝛc., wo Petroleum billig und fester Brennstoff theuer ist, von Bedeutung werden dürfte. Bei der trockenen Destillation in Gasretorten liefert der Asphalt ein sehr gutes Gas und gleicht in dieser Beziehung den besten Kohlen für Gaserzeugung.

Die Lösungen des Mineral-Kautschuk-Asphalts in Petroleum, Naphta oder leichten Kohlenwasserstoffen bilden einen vorzüglichen schwarzen, wasserdichten Firniß, der sehr fest auf Metallen haftet. Der Asphalt liefert auch Compositionen mit Harz, Wachs, Pech ꝛc., deren Eigenschaften zwischen denen ihrer Componenten liegen. Beim Erhitzen in Retorten giebt er ungefähr die Hälfte seines Gewichtes an flüssigen Kohlenwasserstoffen, und zwar entweichen zunächst leichte Naphtaproducte, dann gute Leuchtöle (zusammen ca. $^1/_3$), dann schwere Oele (ca. $^1/_6$), welche den höheren Oelen der Paraffinreihe ähneln. Es hinterbleibt eine sehr reine, metallisch aussehende Kohle, welche so hart ist, daß sie Glas ritzt, die Elektricität gut leitet und zur Herstellung der Platten für elektrische Batterien und für andere elektrische Requisiten Verwendung finden kann.

Für die Société Oléo Graisse stellen sich gegenwärtig Productionskosten und Verkaufspreis pro 1 Tonne wie folgt:

	Productionskosten	Verkaufspreis
Asphalt	20 Frcs.	100 Frcs.
Firniß	20 „	100 „
Ebonit-Substitut	200 „	1500 „
Rohes elektrisches Isolirmaterial .	40 „	500 „

Das Rohmaterial ist in unerschöpflicher Menge vorhanden, und beträgt die jährliche Production desselben in den Vereinigten Staaten ca. 3 Mill. Tonnen. Die Nutzbarmachung desselben in Großbritannien dürfte es eventuell lohnend machen, Rohpetroleum an Stelle des seither bezogenen raffinirten Productes zu beziehen.

Schon vor Jenny und Rave hat Grotowsky die Säureharze des Braunkohlentheers gewonnen und auf Asphaltproducte verwerthet.

Nach de Groussilliers[1]) mischt man die Abfallsäure mit so viel Natrium- oder Kaliumsulfat, daß sich Bisulfat bilden kann und dampft ein. Dabei tritt nach der Bildung des Bisulfates ein Zeitpunkt ein, in welchem sich die Unreinigkeiten auf der Oberfläche als dicker Theer abscheiden, welcher leicht vom Bisulfate getrennt und für sich verwerthet werden kann. In einem Flammofen wird dann das Bisulfat unter leichter Erhitzung bei Luftzutritt entwässert, wobei gleichzeitig etwa noch vorhandene Unreinigkeiten zerstört werden. Statt der Sulfate können auch die Chloride der Alkalien verwendet und die entweichende Salzsäure gewonnen werden.

E. Schwarz und A. Bauschlicher[2]) befreien die Säure durch Erhitzen auf 150° C. von der größten Menge des Theers, lassen erkalten und erhitzen nach Zusatz von 2 bis 3 Proc. (auf die vorhandene wasserfreie Schwefelsäure berechnet) Natronsalpeter langsam auf 40 bis 80° C. Die noch vorhandenen Säureharze werden als kohlige Kruste abgeschieden, und die Säure durch Erhitzen bis zum Siedepunkte von freier Salpetersäure befreit. Will man reine Salpetersäure darstellen, so wird später entsprechend mehr Salpeter zugefügt und destillirt.

Nach einem Verfahren von A. Veith und C. Schestopal[3]) werden die Reinigungssäuren (der Petroleum-Industrie) mit den Abfalllaugen gemischt und unter Zusatz von Kalk im Sodaofen nach dem Leblanc'schen Verfahren auf Soda verarbeitet. Die Säureharze sollen dabei die Kohle ersetzen.

Heinrici[4]) hat versucht, die Abfallsäure (aus der Braunkohlentheerreinigung) auf schwefelsaure Thonerde und Alaun zu verarbeiten, fand dies aber nicht technisch vortheilhaft. Auch eine Entfärbung derselben durch Kieselguhr, welcher alle harzartigen Bestandtheile daraus anzieht und durch nachheriges Calciniren wieder brauchbar gemacht werden kann, bot ihm keine Vortheile. Dagegen empfiehlt er als brauchbar das folgende Verfahren, welches eine Verarbeitung der Reinigungssäure auf freien Schwefel bezweckt, der vollständig geruchlos und arsenfrei, selbst aus stark arsenhaltiger Schwefelsäure fällt und bezüglich seiner Reinheit weitgehenden Anforderungen entspricht.

Die Abfallsäure wird mit einem Zuschlag von einem Drittel ihres Gewichtes an Grudekoks in einer Blase gelinde erhitzt, wobei ein vollständiger Zerfall derselben in schweflige Säure und Wasser stattfindet. Nach der Abscheidung des meisten Wasserdampfes wird das Gas durch mit schwerem Paraffinöl gefüllte Wäscher geleitet, in welchen das meiste Empyrheuma zurückgehalten wird

[1]) D. R.-P. Nr. 43900, 1887. — [2]) D. R.-P. Nr. 46101; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 170. — [3]) Dingl. Polyt. Journ. 279, 21. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 525.

und passirt dann eine mit Grudekoks gefüllte und auf ihre ganze Länge erhitzte Röhre von Porcellan oder Steingut, in welcher die Reduction des Schwefels bei einer geeigneten Temperatur erfolgt, die nicht zu niedrig sein darf, um nicht einen Theil des Schwefeldioxyds unzersetzt hindurchgehen zu lassen, und nicht zu hoch, um die Bildung von Schwefelkohlenstoff zu verhindern. An die Röhre schließt sich eine gut gekühlte Vorlage, in welcher der Schwefel sich verdichtet und aus der die gebildete Kohlensäure durch eine Rohrleitung entweichen kann, um nach geschehener Reinigung zur Zersetzung der Kreosotnatronlauge verwendet werden zu können.

Die Verwerthung der Reinigungssäure zur Holzconservirung bringt C. v. Wolniewicz [1]) in Vorschlag. Er löst in der verdünnten Säure Metalle, wie Eisen, Kupfer, Zink und imprägnirt damit die Hölzer, welche vorher mit Harzseifen getränkt worden sind. Es scheiden sich dadurch in der Faser des Holzes harzsaure Metalloxyde aus, welche nach Versuchen von M. Kretzschmar [2]) vorzügliche, conservirende Eigenschaften besitzen.

Nach einem Patent von B. J. Ragosine und P. S. Dworkowitsch [3]) führt man die Reinigungssäure in Eisenvitriol über, welcher nach dem Entwässern durch trockene Destillation auf schweflige Säure und rauchende Schwefelsäure verarbeitet wird.

In der Fabrik von Young bei Edinburgh dampfte man früher die Reinigungssäure ein und verbrannte den Rückstand. Hierbei geht die Schwefelsäure in schweflige Säure über, welche man in Schwefelsäurekammern leitet und dort verwerthet. Auch wo man keine Schwefelsäurefabrik bei der Hand hat, und das dürfte wohl bei der Mehrzahl der Theerdestillationen zutreffen, könnte man doch die Reinigungssäure, ohne alle Verdünnung, vielleicht mit Zusatz von etwas Sägespänen, durch Erhitzen in eisernen Kesseln in schweflige Säure umwandeln und letztere zur Darstellung von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen benutzen.

Wir haben diesen, schon von Lunge in der Auflage dieses Werkes von 1882 gemachten, Vorschlag in einer von Köhler ausgearbeiteten Modification zur Fällung der Carbolsäure bereits im vorigen Capitel, S. 524, gewürdigt. H. Köhler [4]) hat die auf diese Weise erzeugte schweflige Säure auch mit Vortheil zur Herstellung von Kupfervitriol nach dem Rößler'schen Verfahren [5]) durch Einwirkung auf Kupfer bei Gegenwart von Luft verwerthet. Ein Mißstand dabei war das häufige Verstopfen der Düsen an den Körting'schen Saugstrahlapparaten durch mitgerissene, feine Kohletheilchen, was sich aber leicht durch Filtriren des Gases durch Asbest oder dergl. vermeiden ließe.

Eine ausführliche Arbeit über die Verwerthung der Reinigungssäure von Petroleum, die auch Vieles enthält, was für unsere Zwecke von Interesse ist, veröffentlichte K. Zalozieckі [6]). Er verarbeitet dieselbe auf Aluminiumsulfat, bezw. Alaun (vergl. dagegen die Angaben von Heinrici, S. 620), sowie auf sogen. „gemischte Harz-Metallseifenlacke", welche der vielseitigsten Verwendung

[1]) Chem.-Ztg. 1889, S. 1089. — [2]) Ibid. 1889, S. 31. — [3]) D. R.-P. Nr. 43453, 1887. — [4]) Chem.-Ztg. 1885, S. 777. — [5]) D. R.-P. Nr. 22850. — [6]) „Naphta" 1897, Nr. 12 bis 19, durch Chem. Revue 1898, S. 27.

fähig sind. Endlich nahm H. A. Frasch[1]) mehrere amerikanische Patente, welche die Herstellung organischer Farbstoffe aus Reinigungssäure zum Zwecke haben.

U. Wedge[2]) beschreibt ein eigenthümliches Verfahren zur Concentrirung verdünnter Abfallschwefelsäure von der Petroleumsäuerung, wobei er statt 26,5 Tonnen 92½ procentiger Schwefelsäure 20 Tonnen erhält. Die Heizung geschieht in flachen Pfannen mittelst Oelbrenner, die direct auf die Oberfläche der Flüssigkeit wirken, wodurch die Verluste an Säure durch Zersetzung auf ein Minimum reducirt werden sollen. Zuletzt folgt eine Destillation in der Blase, wobei 66grädige Schwefelsäure erhalten wird. Das Verfahren dürfte indessen kaum auf Theerölreinigungssäure anwendbar sein.

Die wichtigste Verwendung der Reinigungssäure, welche in einigen Fabriken ihre völlige Aufarbeitung mit großem Vortheile ermöglicht, ist die zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Dies ist bis auf einen gewissen Grad schon lange geschehen, und ist in der früheren Auflage dieses Werkes auch schon für die vorher durch Verdünnung von Theer befreite Säure vorgeschlagen worden. Aber diese Verdünnung ist eben der Sache hinderlich, und die meisten Fabriken gingen daher nicht darauf ein. Im rohen Zustande kann man die Säure nicht direct zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak benutzen, weil die ekelhaft riechenden Substanzen die Waare unverkäuflich machen würden. Diese Schwierigkeit kann jedoch durch ein Verfahren überwunden werden, welches schon einige Zeit lang in verschiedenen Fabriken ausgeübt wird, von denen jede es für ihr eigenes Geheimniß hielt. Wenn man nämlich den in den Ammoniak-Sättigungsgefäßen entstehenden Schaum sorgfältig abschöpft, so werden fast alle theerigen Verunreinigungen entfernt, und ein gutes Sulfat erzielt.

Wir haben bereits im vorigen Capitel gezeigt, daß diese theerige Abscheidung neben den Säureharzen die technisch wichtig gewordenen Pyridinbasen enthält, welche durch Destillation daraus gewonnen werden können, wie aus den Patenten D. R.-P. Nr. 34957 und 36372 der Hamburger „Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft" hervorgeht.

Ein für die Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak wichtiger, den meisten Fabriken unbekannter Umstand ist folgender. Es ist wohl bekannt, daß eine stark arsenhaltige Schwefelsäure sich nicht gut zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak eignet, weil das dabei entstehende Schwefelarsen die Waare gelb färbt. Daher wenden die meisten englischen Ammoniakfabriken trotz des viel höheren Preises nicht Säure aus Schwefelkies, sondern solche aus Rohschwefel an. Aber die erstere verrichtet ganz denselben Dienst, wenn man während des Sättigungsprocesses etwas Reinigungssäure zusetzt. Der aus der letzteren entstehende Schaum reißt das Schwefelarsen mit an die Oberfläche, wo man es abschöpfen kann, und völlig weißes Sulfat zurückbleibt. Lunge hat dies in Holland in großem Maßstabe ausgeführt gesehen.

Die Untersuchung der Abfallschwefelsäure auf Alkylschwefelsäuren und Sulfosäuren kann nach Heusler[3]) folgendermaßen geschehen. Wie

---

[1]) Chem. Revue 1898, S. 28. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 345; Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 603. — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, S. 498.

Heusler gezeigt hat, zerfällt dethylschwefelsaures Anilin beim Kochen mit überschüssigem Anilin in Dethylen und Anilinsulfat; die Einwirkung des siedenden Anilins bildet also ein Mittel, derartige Gemische in ihre Componenten zu zerlegen. Die zu untersuchende Abfallschwefelsäure wird mit Eiswasser verdünnt, mit Kalkmilch oder Barythydrat neutralisirt und filtrirt. Das Filtrat des Kalk- oder Barytsalzes des Sulfosäuregemisches wird mit Sodalösung in das Natronsalz umgesetzt, welches nach dem Filtriren unter Vermeidung des Siedens der Flüssigkeit zur Trockne eingedampft wird. Die auf dem Wasserbade möglichst entwässerten Salze werden darauf mit Anilin im Paraffinbade während vier Stunden auf 170° erhitzt, wobei die alkylschwefelsauren Salze unter Regenerirung der Aethylenkohlenwasserstoffe zerlegt werden. Nach Beendigung dieser Reaction treibt man das Anilin und die gebildeten Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf über; aus der rückständigen sulfonsauren Natronlösung kann man nach bekannten Methoden die Kohlenwasserstoffe regeneriren.

Behandlung der chemisch gereinigten Naphta.

Man kann diese in verschiedener Weise vornehmen. Man kann das gewaschene Product entweder sofort mit Dampf destilliren und die Endproducte als Benzol, Auflösungsnaphta ꝛc. auffangen, oder man schaltet noch eine Destillation über freiem Feuer mit Fractionirung ein. Das erstere Verfahren ist kürzer und einfacher und wird heute wohl durchgängig ausgeführt. Lunge hat dagegen in seiner eigenen Praxis gefunden, daß eine vorgängige Destillation über freiem Feuer wesentlich zur Erzielung dauernd farblos bleibender Dampfdestillate, namentlich der schweren Naphta beiträgt.

Hierzu bedient er sich einer Blase von ganz genau derselben Form wie die Leichtölblase (S. 603); doch empfiehlt es sich der Reinlichkeit wegen, nicht diese letztere selbst zu verwenden, sondern eine besondere Rohbenzolblase anzulegen. Ihre Condensationsschlange kann ganz von Blei sein und muß, wegen der Flüchtigkeit des Benzols, ziemlich lang sein. Die Blase selbst, sowie der Kühlbottich, stehen unter einem Schuppen außerhalb des Reinigungshauses; die drei Vorlagen jedoch stehen entweder innerhalb desselben, oder sind doch durch Röhren mit dem inneren Raume verbunden, so daß ihr Inhalt von dort her zugänglich ist. Sie bestehen aus eisernen, dicht geschlossenen Kästen mit Mannloch und einem Loche zum Einlaufen des Destillates aus dem, für jede Vorlage einstellbaren, Ende des Kühlrohres; dieses Loch darf nicht größer sein, als eben nöthig, und wird sofort nach dem Gebrauche verschlossen. Dieser dichte Abschluß geschieht nicht allein wegen des Verlustes, sondern namentlich auch wegen Feuersgefahr, da bekanntlich Benzoldämpfe selbst bei großer Verdünnung mit Luft noch Feuer fangen können.

Für die Heizung gilt dasselbe Princip wie immer: beim Anwärmen stark zu feuern, aber sofort mit dem Eintritte der Destillation die Hitze zu mäßigen. Anfangs läßt man das Kühlwasser so stark laufen, wie es das 25 mm weite Wasserrohr gestattet, so daß das Destillat ganz kalt unten abfließt; erst ganz gegen Ende der Destillation soll es lauwarm abfließen.

Die Fractionirung geschieht durchaus nach den Angaben des Thermometers, und es ist daher wohl stets ein solches auf der Blase angebracht. Dies hat den Uebelstand, daß man sich in Bezug auf das rechtzeitige Wechseln der Vorlage auf den Arbeiter verlassen muß. Man kann ihn jedoch sehr leicht controliren, wenn man 100 ccm der Flüssigkeit aus einer Glasretorte mit Thermometer destillirt und die bei den gewünschten Temperaturen übergehenden Volumina notirt. Nach sehr zahlreichen Versuchen, die Lunge angestellt hat, kommt man hierbei ganz auf dasselbe Resultat wie im Großen. Man berechnet nun die gefundenen Volumina auf die Quantität der Blasenfüllung (gemessen durch einen Meßstab am Mischgefäße vor dem Auspumpen oder in sonst geeigneter Weise), und zeigt danach dem Arbeiter an, wie viel Centimeter (Zoll) er in jede Vorlage einfließen lassen soll. Wenn man Inhaltstabellen für die verschiedenen Gefäße hat, so kann diese ganze Arbeit, einschließlich des Rechnens, in zehn Minuten beendigt sein. Man kann bei diesem Verfahren der Anwendung eines Thermometers in der Blase ganz entrathen.

Die festen Punkte der Fractionirung muß man je nach der gewünschten Art des Endproductes verschieden nehmen. Wenn man sogenanntes 90 procentiges Benzol (s. unten) darstellen will, muß man die erste Fraction bis 110°, die zweite bis 140° und die dritte bis 170° auffangen und dann aufhören. Die erste Fraction giebt dann bei der Dampfdestillation viel 90 procentiges Benzol. Will man aber auf 50 procentiges Benzol arbeiten, so genügt es, zwei Fractionen, die erste bis 140° und die zweite von 140 bis 170° zu machen. Die zweite giebt, wie wir sehen werden, später fast gar nichts unter 100° Uebergehendes, und liefert daher nur Naphta. Ueber 170° zu destilliren, ist nicht räthlich, weil sonst die Qualität der letzten Naphta leiden würde; man läßt daher über Nacht erkalten und arbeitet den Rückstand in der Blase, wenn man will, noch einmal mit dem Leichtöle (Mittelöl) auf, um jede Spur von Benzolhomologen herauszuziehen. Die Dauer einer Destillation von etwa 3500 Liter beträgt acht bis neun Stunden, so daß man die Blase leicht einmal per Tag abtreiben kann; eine Reinigung derselben ist nur selten erforderlich.

Folgende Tabelle versinnlicht das Resultat der Erfahrungen Lunge's über die Qualität der gewonnenen Producte, in Volumprocenten des Rohmateriales:

Rohmaterial	Destillat bis 140° (Erstes Product)	Destillat von 140 bis 170° (Zweites Product)	Blasenrückstand
Reiner Vorlauf	60 bis 61	15 bis 17	20 bis 22
Leichtölnaphta	30 „ 33	—	—
Gemisch von beiden . .	48 „ 52	22 bis 26	—

Elftes Capitel.

Die Rectification mit Dampf.

Endproducte.

Die letzte Rectification der leichten Theeröle geschieht jedenfalls mit Hülfe von Dampf, theils durch indirecte Erwärmung, theils durch directes Einblasen in die Flüssigkeit. Im letzteren Falle reißt der Dampf weit schwerer flüchtige Körper mit fort, als seiner eigenen Temperatur entspricht (vergl. Principien der fractionirten Destillation, S. 343), und man reservirt dies daher stets für das letzte Stadium, nachdem der indirecte Dampf seine volle Wirkung gethan hat. In der Regel haben die Dampfblasen Einrichtungen für beides. Ferner besitzen dieselben unter allen Umständen irgend welche Einrichtung zur Partialcondensation oder Dephlegmation, um eine schärfere Trennung der Producte zu ermöglichen.

Der Dampf muß eine Spannung von mindestens $2^1/_2$ Atmosphären haben, besser mehr. Man sollte ihn, wenn auch nicht gerade überhitzen, doch wenigstens trocknen, indem man ihn vor der Einströmung in den Destillirapparat durch einen eingeschalteten Condensationstopf entwässert. Zu beachten bleibt unter allen Umständen, daß Dampf, auf weite Entfernungen fortgeleitet, wie es hier wegen der unumgänglich nöthigen Isolirung des Destillationshauses von Feuerstellen unerläßlich ist, durch Condensation viel von seiner Spannkraft (also auch von seiner Temperatur) einbüßt und an der Endstelle reichlich mit Wasser beladen ist. Deshalb sollte der Dampfkessel mit einer Spannung von acht, keineswegs aber unter fünf Atmosphären arbeiten.

Die Apparate, deren man sich zu dieser letzten Destillation des Vorlaufes bedient, sind sehr verschieden. Manche, namentlich kleinere Fabriken, arbeiten mit Dampfblasen, welche mit einfachen Dephlegmatoren nach Art der Pistorius'schen combinirt sind, oder schlangen- und röhrenförmig angeordnete Dephlegmatoren besitzen. Große Fabriken dagegen wenden gleich Colonnenapparate an und ersparen dadurch eine wiederholte Destillation der Zwischenfractionen. Im Handel bilden nämlich nur die folgenden Destillate gangbare Waaren und muß daher das gesammte Rohöl möglichst ohne Zwischenproducte in diese zerlegt werden:

Handelsmarke	Ergiebt Destillat bis					Specif. Gewicht
	100° Proc.	120° Proc.	130° Proc.	160° Proc.	200° Proc.	
90 procentiges Benzol	90	—	—	—	—	0,885
50 procentiges Benzol	50	90	—	—	—	0,880
Solvent-Naphta	—	—	20	90	—	0,875
Schwere Naphta	—	—	—	—	90	0,880

Im Folgenden sollen zunächst zwei verschiedene Dampfblasensysteme der ersten Art beschrieben werden, deren einzelne Haupttheile sich aber auch gegenseitig vertauschen lassen, so daß z. B. der Dephlegmator der zweiten Einrichtung auch für die erstere angewendet werden könnte ꝛc.

Fig. 171 zeigt eine in englischen großen Fabriken zu findende Construction. *a* ist die Blase selbst, aus Kesselblech zusammengenietet, cylindrisch, mit flachem Boden und gewölbter Decke. *b b* ist ein schmiedeeiserner Mantel um die Seiten und den Boden herum, *c c* eine schlecht leitende Einhüllung beliebiger Art zur Verhütung von Wärmeverlusten. Zur Einführung des Dampfes dienen die Hähne *d* und *e*, von denen *d* den Raum zwischen Mantel und Blase, *e* das Innere vermittelst der gelochten Schlange *f* heizt, *g* ist ein Condensationswasserableiter für den Dampf aus *e*. Das Rohr *h* dient zum Speisen der Blase mit Rohbenzol, *i* zum Ablassen des Rückstandes, *k* zum Ableiten der Dämpfe. Letzteres Rohr communicirt durch den Hahn *l* direct mit der außerhalb des Locales aufgestellten Kühlschlange, oder, wenn *l* geschlossen und *m* geöffnet ist, zuerst mit dem aus Blei- oder Eisenröhren bestehenden Dephlegmator (Condenser) *n n*. Letzterer befindet sich in dem mit Wasser gefüllten Gefäße *o*. Die sich in *n n* condensirende Flüssigkeit sammelt sich in dem Rohre *p* und fließt durch das Sammelgefäß *q* und das einen hydraulischen Verschluß bildende Schwanenhalsrohr *r* mit Hahn zurück in die Blase. *q* sendet einen Zweig in das Hauptdampfrohr, aber die Biegungen der Röhren verhindern es, daß der Dampf direct aus *a* nach *q* und mithin in die Kühlschlange streichen kann. Durch das Dampfrohr *s* kann man das Wasser in *o* beliebig erwärmen, was nach den Angaben des Thermometers *t* regulirt wird. *u* ist das in das Local zurückkehrende unterste Ende der Kühlschlange.

In der zweiten Construction (Fig. 172 a. S. 628) sind die gleichen oder analogen Theile mit denselben Buchstaben wie in Fig. 171 bezeichnet. *a* ist die Blase, deren indirecte Heizung durch das Dampfrohr *d* vermittelt wird, welches sich inwendig in eine schmiedeeiserne Spirale *b* mit dem Condensationswasserableiter *g* fortsetzt. Die directe Dampfeinströmung geschieht durch den Hahn *e* und das gelochte Röhrenkreuz *f*. *h* ist das Speiserohr, *i* der Ablaßhahn, *k* der Helm. Zu directer Ableitung der Dämpfe wird der Hahn *l* geöffnet und die Dämpfe steigen erst in das Ueberspritzgefäß *v* (welches für diesen Zweck nie fehlen sollte) und in die Kühlschlange *w* aus

35 mm weitem Bleirohre, dessen Ende bei *u* in das Local zurückkehrt, wo auch die Vorlagen aufgestellt sind. Der Kühlbottich wird durch *x* mit Wasser gespeist, welches bei *y* warm abläuft. Sollen aber die Dämpfe dephlegmirt

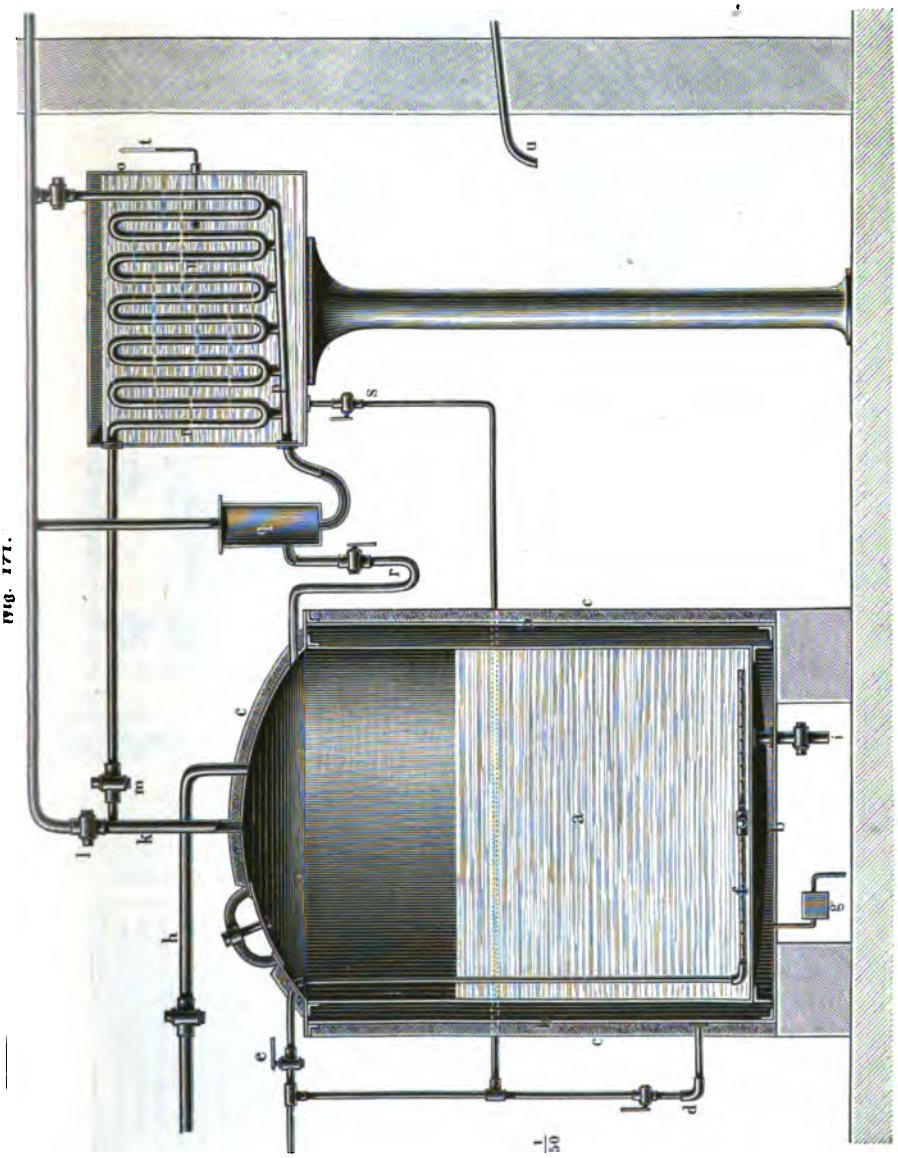


Fig. 171.

werden, so schließt man den Hahn *l* und öffnet *m*. Dann treten die Dämpfe in den Condensator *nn*, dessen untere Trommel mit der oberen durch circa 50 nur 10 mm weite Kupferröhren verbunden ist. Das condensirte Oel läuft

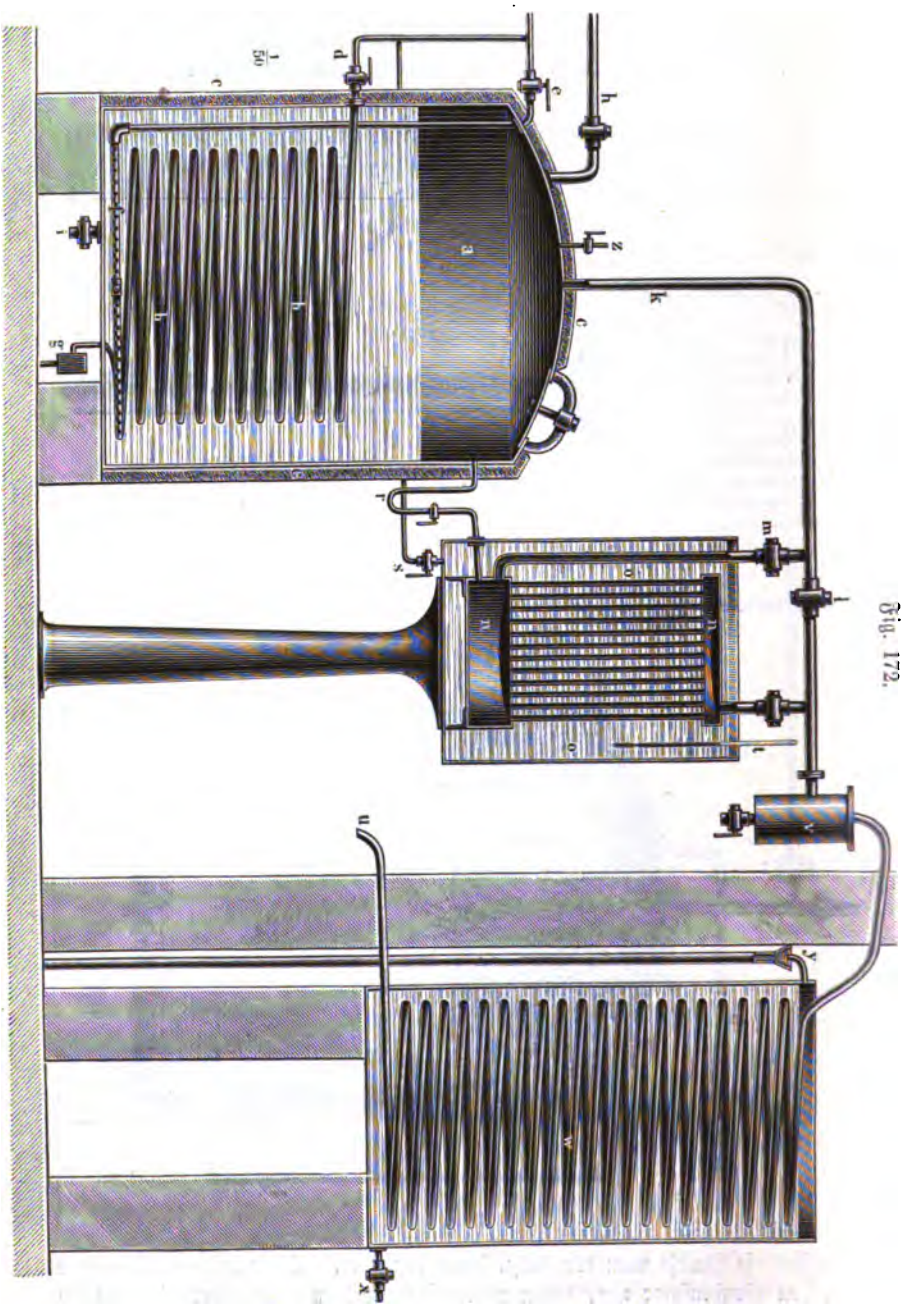


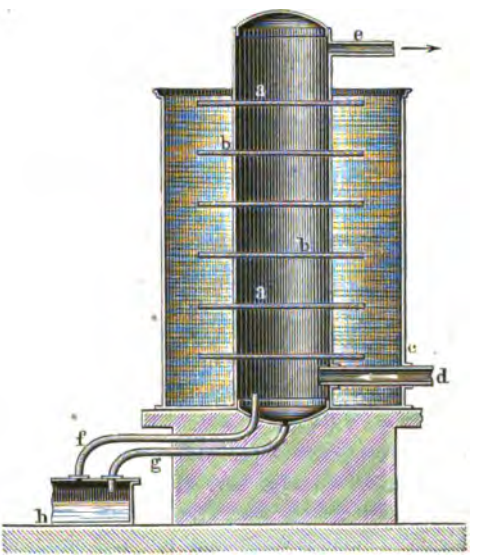
Fig. 172.

durch den hydraulischen Verschluß *r* in die Blase zurück. *s* ist das Dampfrohr für *o*, *t* das Thermometer.

Die in dieser Figur gezeichnete Construction scheint besser als die vorige. Die innere Heizung durch die Schlange findet doch schneller und mit geringerem Dampfverluste als durch einen äußeren Mantel statt. Namentlich wird aber auch der Dephlegmator von Fig. 172 gründlicher und dabei mit geringerer Behinderung des Dampfabflusses wirken, als der von Fig. 171. Beide sind dem an sich zunächst liegenden, nämlich einem einfachen Schlangenrohre, vorzuziehen, weil in diesem der Weg der aufsteigenden Dämpfe durch das zurückfließende Condensat leicht behindert werden kann.

C. Lührig (D. R.-P. Nr. 26679) wendet eine Zickzackröhre, umgeben von einer anderen, an; das Kühlwasser läuft in dem ringförmigen Raume dem Wege der Dämpfe entgegen; an jeder unteren Biegung ist eine Abzweigung zur Fortführung der condensirten Flüssigkeit.

Fig. 173.



C. A. Burghardt [1]) wendet einen aus Röhrenstücken *a* (Fig. 173) aufgebauten inneren Cylinder an, mit durchlöcherten Scheideplatten *b* aus Drahtgewebe, welche breiter als der Cylinder sind und daher außen durch das Kühlwasser in dem äußeren Cylinder *c* abgekühlt werden. Die Dämpfe treten bei *d* ein und werden durch Verbindung mit einer Zugvorrichtung bei *e* durch den Apparat durchgesaugt. Die condensirte Flüssigkeit fließt durch *f* und *g* in die Vorlage *h*. Wenn dieser Condensator in horizontaler Stellung errichtet ist, so kann die sich zwischen den einzelnen Platten *bb* condensirende Flüssigkeit in verschiedenen Stadien der Reinheit abgezogen werden.

Ein anderer Condensator ist von L. und C. Steinmüller (D. R.-P. Nr. 31238) construirt worden. Er besteht aus einer Anzahl von Röhren, welche in horizontaler Richtung parallel mit einander laufen und auf ihrer ganzen Länge durch eine Anzahl von Wasserstrahlen gekühlt werden.

Das Füllen der Dampfblasen geschieht entweder durch Einpumpen der chemisch gewaschenen Naphta mittelst einer Pumpe oder eines Luftdruckmontejus, oder auch von höher gelegenen Reservoirs aus, in welche jenes Product schon

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 475.

vorher gepumpt worden ist. Beim Einlaufen wird der (in Fig. 172 bei *z* sichtbare) Lufthahn geöffnet; statt desselben hat man wohl auch nur ein etwa 25 mm weites, durch einen Kork oder einen Schraubenstöpsel verschließbares Loch, welches zugleich zur Einführung eines eisernen Stabes dient, mit Hülfe dessen man den Flüssigkeitszustand in der Blase untersucht. Das Mannloch braucht nur in längeren Zeiträumen zur Inspection und Reinigung der Blase geöffnet zu werden.

Es ist allgemeine Regel, zuerst die flüchtigsten Producte in die Blase einzupumpen und mit Hülfe von indirectem Dampf abzuleiten, dann die schwerer flüchtigen nachzufüllen und ebenso zu behandeln, und erst zuletzt directen Dampf anzuwenden. Wenn man nur zwei Producte in der Rohbenzolblase gewonnen hat (S. 623), verarbeitet man beide getrennt, nämlich das zweite gleich mit directem Dampfe, wozu man eine besondere Blase anwenden kann, welche nur auf directe Dampfeinströmung eingerichtet ist. Es soll aber hier zunächst die Destillation des ersten Productes beschrieben werden, wobei die Buchstaben sich sowohl auf Fig. 171 als auf Fig. 172 beziehen.

Man läßt den (indirecten) Dampf zuerst mit voller Oeffnung des Hahnes *d* in den Mantel oder die Schlange bei *b* treten. Sowie aber die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt ist und die Destillation beginnt, schließt man den Dampfhahn fast ganz und regulirt ihn dann in der Weise, daß die Destillation zwar ganz continuirlich aber nicht allzu rasch oder gar zu stürmisch vor sich gehe; sonst wird nicht alles condensirt und man erleidet erheblichen Verlust, neben entsprechender Feuersgefahr. Anfangs kommt stets ein wenig Wasser mit, welches häufig das Benzol ganz milchig getrübt erscheinen läßt; doch verschwindet diese Trübung sehr bald, entweder schon in der Vorlage oder aber in den Vorrathsgefäßen, und man braucht sich nicht dabei aufzuhalten. Im späteren Stadium, wenn man nicht mehr mit indirectem Dampfe auskommt und mit directem Dampfe abblasen muß, kommt selbstverständlich sehr viel Wasser mit hinüber. Man muß dasselbe natürlich abtrennen und bedient sich dazu recht zweckmäßig der in Fig. 174 gezeichneten Vorrichtung, welche zugleich eine letzte Reinigung der späteren Destillate durch verdünnte Natronlauge gestattet. Zwei oben offene Cylinder von Weißblech, *a* und *b*, 225 mm weit und 600 mm hoch, haben jeder am oberen Ende eine offene, mit Wasser zu füllende Rinne, in welche ein Blechdeckel eingesetzt wird. Sie sind durch die beiden Rohrstutzen *c* und *d* verbunden, welche durch die Ueberwurfsschraubenmutter *e* schnell verbunden oder getrennt werden können. *c* mündet offen 25 mm unter dem Rande von *a* ein; *d* biegt sich in *b* abwärts und endigt dicht über dem Boden gleichfalls offen. Vom Boden von *a* führt das Rohr *f* nach außen und abwärts in einen Wasserablauf; durch *g* kann man *f* abschließen. Aus *b* führt das Rohr *h* etwas unter dem Rande ab. *f* und *c* müssen genau in gleicher Höhe aus *a* austreten; *h* kann

Fig. 174.

ebenso hoch oder etwas tiefer münden. Bei *i* ist das Ende der Kühlschlange angedeutet.

Vor dem Gebrauche wird *a* zu drei Vierteln mit Wasser gefüllt. Sobald aus *i* das Gemisch von Naphta und Wasser auszufließen beginnt, füllt sich *a* rasch bis zum Niveau von *c* und *f*, und sein Inhalt fließt nun aus diesen beiden Röhren ab; aber da sich Wasser und Naphta sofort scheiden, so wird oben aus *c* immer nur Naphta, von unten aus *f* immer nur Wasser ausfließen. Läge *f* tiefer als *c*, so würde sich ersteres ganz füllen und als Heber wirken, was durchaus nicht der Fall sein darf. Für den Nothfall ist der Hahn *g* angebracht, der aber nie in Gebrauch kommen sollte.

Aus *c* läuft die Naphta nach dem Gefäße *b* über, füllt dieses und läuft durch *h* in die Vorlagen ab. Wenn die späteren Destillate erscheinen, gießt man *b* zur Hälfte mit verdünnter Natronlauge (1,100 specif. Gew.) voll, so daß die Naphta durch diese hindurch nach oben gehen muß; warum, werden wir später sehen.

Von Vorlagen braucht man mindestens zwei; dies genügt, wenn man die Destillate von ihnen weg gleich in größere Vorrathsbehälter laufen läßt oder pumpt. Manche Fabriken ziehen es vor, eine große Anzahl von kleinen Vorlagen anzuwenden, was die Trennung der Producte erleichtert.

Das in neuerer Zeit durchgängig eingeschlagene Verfahren zur Trennung der Destillate ist dieses. Man arbeitet zuerst, wie schon erwähnt, nur mit indirectem Dampfe aus dem Hahne *d* (Fig. 171 oder Fig. 172). Natürlich entweichen zuerst die flüchtigsten Producte; aber schon zu Anfang kommt neben dem Benzol ein wenig Toluol, später noch weit mehr, wie das bei der Destillation gemischter Flüssigkeiten nicht zu umgehen ist (S. 343). Da nun im Handel bestimmte Qualitäten von „Benzin" oder „Benzol" (d. i. im commerciellen Sinne, wie unten zu beschreiben) verlangt werden, so muß man ein Mittel anwenden, um diese so viel als möglich in reinem Zustande zu erhalten und nur wenig Zwischenproducte zu erzeugen, die nochmals durch die Fabrikation gehen müssen. Dieses Mittel ist das Princip der theilweisen Condensation der Dämpfe mit Hülfe eines erwärmten Condensators, unter Rückfluß des Verdichteten in die Blase, wie es schon Mansfield gethan hat, also eine Dephlegmation (welcher Ausdruck von der Spiritusrectification hergenommen ist). Hierzu dient der in dem Bottich *o* erwärmte Condensator *nn*. Man zwingt also, durch Schließung des Hahnes *l* und Oeffnung von *m*, die durch *h* ankommenden Dämpf in *n* einzuströmen, während man mittelst des Dampfhahnes *s* das Wasser von *o* auf die hinreichende Temperatur erwärmt. Für sogenanntes 90 procentiges Benzol sollte das Wasserbad etwa 60°, für 50 procentiges Benzol 70 bis 80° warm sein; doch lassen sich diese Zahlen nicht absolut feststellen, und müssen bei jedem Apparate erst ausprobirt werden. Man hält die Temperatur in *o* möglichst constant. Das, was sich in *n* condensirt, fließt durch *r* stets nach der Blase *a* zurück; es wird dies wesentlich Toluol, mit nur wenig Benzol, sein. Manche Fabriken lassen es direct und continuirlich nach *a* einfließen (Fig. 172); andere schalten ein kleines Zwischengefäß ein (*q*, Fig. 171, wo es durch die Gestalt des Condensators *n* räthlicher

erscheint, den noch in *q* enthaltenen Dämpfen Eintritt in das Hauptdampfrohr zu gestatten); andere endlich lassen das Condensat aus *n* in eine besondere geschlossene Vorlage fließen, um es später für sich zu rectificiren. Was sich in *n* nicht condensirt hat, also Dämpfe von Benzol mit wenig Toluol, geht jetzt in das Hauptdampfrohr, von da in die Kühlschlange *w*, und das dort condensirte Benzol fließt durch *u* und die Separirungskästen, Fig. 174, in die Vorlage.

Nach einiger Zeit wird aus *u* fast gar nichts mehr kommen; jetzt muß man, um schwächere Benzole zu erhalten, die Temperatur in *o* steigern. Meist wird man noch mit Wasserfüllung in *o* arbeiten können, dann aber das Wasser zum Kochen erhitzen müssen. Wasser ist um so eher brauchbar, wenn man nur etwa 50 procentiges Benzol darstellen will, wie es die Regel ist. In den meisten Theerdestillationen erstrebt man bei den weiteren Destillaten keine Trennung in reine Kohlenwasserstoffe und geht daher auch nicht mehr weiter in der Dephlegmirung. Wenn vielmehr aus der Kühlschlange *w* nichts mehr laufen will, so setzt man den Condensator *n* außer Thätigkeit, indem man den Hahn *l* öffnet und *m* schließt. Jetzt gehen alle Dämpfe direct nach *w* und werden dort condensirt, so daß man von Neuem eine reichliche Menge von Destillat bekommt. Nach und nach läßt dies wieder nach, und wenn man wenig oder nichts mehr hinüber bekommt, so stellt man den indirecten Dampf aus *d* ab, läßt durch Oeffnen von *e* directen Dampf aus den Löchern des Kreuzrohres *f* ausströmen und bekommt nun, selbst bei Dampf von nur $2^1/_2$ bis 3 Atmosphären, eine reichliche Menge von Xylolen und Trimethylbenzolen, welche Gemische wir als Auflösungsnaphta und Brennnaphta kennen lernen werden. Xylole werden jedoch in neuerer Zeit auch in der Farbenfabrikation verwendet, und dann aus diesen Naphtasorten durch Savalle'sche Colonnenapparate (s. u.) abgeschieden.

Es fragt sich nun, nach welchen Principien die Trennung der Destillate, also die Fractionirung, stattfindet. Es scheint zwar am einfachsten, sich hierbei nach den Angaben eines Thermometers in der Blase, resp. im Dephlegmator, zu richten, aber da das erste Erforderniß das ist, Producte zu erhalten, welche gewissen Anforderungen des Handels entsprechen, und es nicht ganz leicht ist, dies mit dem Thermometer allein durchzusetzen, so muß man meist noch andere Kennzeichen zu Hülfe nehmen. Zunächst sei aber das Verfahren einer Fabrik beschrieben, welche eine Blase mit Kronenaufsatz besitzt und wesentlich nach dem Thermometer arbeitet. Man destillirt dort zweimal mit Dampf. Bei der ersten Destillation macht man folgende Fractionen:

1. Bis 103° (in der Blase), giebt 65- bis 70 procentiges Benzol.
2. 103 bis 110°, giebt 30 procentiges Benzol.
3. 110 bis 130°, giebt bei 100° nichts, bei 120° 60 Proc.
4. Ueber 130°, giebt Auflösungsnaphta.

Bei der zweiten Destillation wird wesentlich mit Hülfe der Dephlegmation gearbeitet. Wenn man die Fraction 1. der ersten Destillation rectificirt und den Dephlegmator bei 56° erhält, so erhält man in der Vorlage 90 procentiges

Benzol; bei 80° aber bekommt man 50 procentiges Benzol. Das Thermometer in der Blase selbst zeigt, so lange 90 procentiges Benzol kommt, eine Temperatur von nicht über 100°. Wenn diese erreicht ist, läßt man die Fraction 2. der ersten Destillation zulaufen, läßt jetzt die Temperatur in der Blase bis 105° (im Dephlegmator auf 80°) steigen, wechselt die Vorlage und erhält nun 54 procentiges Benzol. Nun wechselt man wieder die Vorlage, läßt offenen Dampf in die Blase ein und fängt alles jetzt Destillirende als Auflösungsnaphta auf. Man könnte ohne Schwierigkeit in diesem Apparate und nach dieser Methode auch reines Toluol machen, Xylol schon weniger gut.

Andere Fabriken richten sich gar nicht nach der Temperatur in der Blase, sondern reguliren (was auch sicherer scheint) wesentlich nur nach derjenigen in dem Dephlegmator. Es liegt auf der Hand, daß man nach einigen Versuchen mit seinem Apparate dahin kommen kann, wenn man die Vorbereitungsoperationen immer in gleicher Weise ausführt, es allein durch genaue Regulirung der Temperatur des Dephlegmators zu erreichen, daß z. B. alles überhaupt durch den letzteren gehende Destillat, wenn es zusammengemischt wird, 50 procentiges Benzol ergiebt. Dann wird man erst die Vorlage wechseln, wenn nichts mehr durch den Dephlegmator passirt; ein zweites Mal, wenn indirecter Dampf gar nichts mehr auch mit Uebergehung des Dephlegmators liefert, und ein drittes Product wird man durch Destillation mit offenem Dampfe erhalten.

Mit Sicherheit kann man sich übrigens doch nie auf diese Anzeichen verlassen, wenn man Producte von bestimmten Eigenschaften, wie sie im Handel verlangt werden, erzielen will, und man wird daher während der Operation öftere Probedestillationen im Laboratorium vornehmen müssen; manche Fabriken lassen überhaupt die Fractionirung ganz von diesen abhängen. Hierzu bedient man sich einer Glasretorte, oder noch besser eines sogenannten Fractionirkolbens mit Liebig'schem Kühler (Fig. 164, S. 605), wobei man als feste Punkte für die Fractionen nur 100 und 120°, für die späteren Destillate auch noch 130 und 160° annimmt.

In den meisten Fällen hat man durch eine Destillationsanalyse der in der Dampfblase zu rectificirenden Charge schon vorläufige Anhaltspunkte dafür, wie viel man von jeder Fraction erwarten kann. Die von Davis gegebenen Vorschriften und Tabellen (s. später) sollen vorher schon anzeigen, welches Volum von den verschiedenen Fractionen man abnehmen muß. Man nimmt dem entsprechend kurz, ehe man glaubt, daß es Zeit zum Umwechseln sei, eine Probe des Destillates, natürlich nicht von oben weg, sondern nach gutem Umrühren des ganzen Inhaltes der Vorlage. Gesetzt, man habe auf 90 procentiges Benzol zu arbeiten, und die Probe ergebe, daß zufälliger Weise der Inhalt der Vorlage gerade 90 Proc. bei 100° abgiebt, so muß man sofort die Vorlage wechseln, da man nicht hoffen kann, daß bei Fortsetzung der Destillation dieselbe Stärke irgend längere Zeit bestehen bleiben werde. Man soll eigentlich das Destillat immer etwas stärker als nöthig machen, ehe man es in die Vorrathsbehälter pumpt, um ganz sicher zu gehen. Bevor es weggepumpt wird, mißt man seine Höhe in der Vorlage und notirt dann das (mit Hülfe

einer Tabelle zu findende) Volumen und die Analyse dieser Portion. Sie ist nun noch gerade auf die richtige Stärke herabzustimmen, und das geschieht durch Zusatz einer berechneten Menge von dem Inhalte der nächsten Portion. Man wird diesen vielleicht zu 70 Proc. oder noch höher finden, und muß ihn dann auf die beiden Vorrathsgefäße für 90 procentiges und 50 procentiges Benzol vertheilen. Die Berechnung dafür geschieht in folgender Weise. Gesetzt, man habe aus der ersten Vorlage 600 Liter 95 procentiges Benzol gepumpt und es finden sich in der zweiten 800 Liter von 75 procentigem Benzol, so handelt es sich darum: wie viel muß man aus der letzteren noch zu der ersteren pumpen, um ein Handelsproduct von 90 Proc. zu erreichen? Man macht dazu folgenden Ansatz:

$$600 \times 95 + x \times 75 = (600 + x)\ 90$$

$$600\ (95 - 90) = x\ (90 - 75)$$

$$x = \frac{600 \times 5}{15} = 200.$$

Das heißt: Man muß zu den 600 Litern von 95 Proc. noch 200 Liter von 75 Proc. setzen und erhält dann 800 Liter von 90 Proc. Der Rest von 600 Liter 75 procentigem Benzol wird in den Vorrathsbehälter für 50 procentiges Benzol gepumpt und wiederum seine Quantität und Qualität genau angemerkt. Die dritte Vorlage finde man nun z. B. mit 720 Liter von 40 Proc. gefüllt. Man setzt jetzt an:

$$600 \times 75 + 720 \times 40 = (600 + 720)\ x$$

$$x = \frac{73\,800}{1320} = 55{,}9.$$

Das heißt: Wenn man den ganzen Inhalt der dritten Vorlage zu den 600 Litern von 75 Proc. pumpt, so erhält man immer noch ein zu starkes, nämlich 56 procentiges, Benzol, welches mithin noch einen entsprechenden Zusatz von der nächstfolgenden Vorlage erhalten muß. Die gegebenen Beispiele werden aber genügen, um die Rechnung auch für diesen und ähnliche Fälle auszuführen. Häufig wird man es auch vorziehen, die Benzole in den Vorrathsbehältern etwas stärker zu lassen und erst im Augenblicke des Versendens abzuschwächen, wobei man aber darauf halten muß, dies immer mit der bei der Rectification zunächst darauf folgenden Fraction, nicht mit einer schwerer flüchtigen zu thun.

Gesetzt, daß man gar nicht auf 90 procentiges Benzol arbeiten wolle, so wird man alle eben beispielsweise erwähnten Destillate nach dem Behälter für 50 procentiges Benzol pumpen, indem man jedesmal Quantität und Qualität notirt. Wenn man dann die Producte aus der Zahl der Liter mit der Anzahl Procente nimmt, diese alle zusammen addirt und durch die Zahl aller Liter zusammengenommen dividirt, so wird man die Procentigkeit der Mischung finden. Allerdings ist die „Procentigkeit“ hier nur eine ganz scheinbare; ein 50 procentiges Benzol hat keine Analogie mit einer 50 procentigen Lösung irgend

eines Salzes oder mit 50procentigem Spiritus; aber eine lange Praxis hat gezeigt, daß Rechnungen wie die oben ausgeführten ganz zuverlässig sind, indem sie in der Regel sogar das Product etwas mindergrädig erscheinen lassen, als es wirklich ist. Dies ist ein Fehler, über welchen der Käufer sich nicht beschweren wird, und welchen auch der Fabrikant, wenn ihm daran liegt, leicht verbessern kann. Bei wichtigen Lieferungen wird man sich natürlich nicht auf die Rechnung allein verlassen, sondern die Mischung noch besonders prüfen.

Hohenhausen[1]) giebt folgende Beispiele. 500 Gallonen rohe Naphta von Yorkshire, welche vor der Verarbeitung zeigten:

bei	110	120	130°	
	16	34	47	Proc.,

ergaben bei der Behandlung mit indirectem Dampf als erste Fraction 250 Gall. 40procentiges Benzol, welches zeigte:

bei	95	100	110	120°
	15	39	75	89 Proc.

Rohnaphta von Wigan ergab bei derselben Behandlung:

A. 500 Gall. Rohnaphta gaben

bei	110	120	130	140	150°
	17	38	49	58	69 Proc.

durch indirecten Dampf 200 Gall.

bei	95	100	110	120°
	14	38	73	89 Proc.

B. 500 Gall. Rohnaphta gaben

bei	110	120	130	140	150°
	13	34	47	57	68 Proc.

durch indirecten Dampf 260 Gall.

bei	95	100	110	120°
	15	40	74	90 Proc.

Solche Destillationsproben werden nur angestellt, so lange es sich um „Benzole“ (Benzine) im Sinne des Handels dreht. Man verlangt häufig 40procentiges, sogar bisweilen 30procentiges Benzol. Was nach diesen übergeht, ist größtentheils Toluol, und wird oft als solches (etwa 90 Proc. bis 120° übergehend) dargestellt. Als nächstes Hauptproduct wird aber zuweilen auch noch Carburirnaphta aufgefangen. Nach einer von verschiedenen englischen Gasanstalten angenommenen Vorschrift von Letheby soll solche Naphta bei 130° mindestens 70 Proc., bei 150° mindestens 90 Proc. abgeben und ein specifisches Gewicht von 0,850 bis 0,870 haben. In der Praxis braucht man nur auf den ersten Punkt zu achten, da die beiden anderen dann von selbst

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 74.

folgen. Augenscheinlich besteht dieses Product wesentlich aus Xylol. Das specifische Gewicht beweist, daß keine Verfälschung mit Petroleumessenz stattgefunden hat. Bei dem Uebergange von Benzol zu Carburirungsnaphta muß man nicht unterlassen, das zweite Scheidungsgefäß (*b* in Fig. 174, S. 630) zur Hälfte mit schwacher Natronlauge zu füllen. Wenn man keinen speciellen Absatz für dieses Product hat, so destillirt man es um und spaltet es in Benzol und Auflösungsnaphta.

Nach einer Tabelle in Wurtz' Dictionnaire de Chimie I, 1633, würde man in Frankreich etwas abweichend fractioniren. Nach ihm soll man als erste Hauptfraction die von 30 bis 150° siedenden Theeröle auffangen und diese zuerst in Kesseln von 2000 Liter Inhalt mit Dampf oder freiem Feuer in zwei Theile trennen. Man destillirt nämlich zwei Drittel ab und läßt das rückständige Drittel zu der zweiten Hauptfraction, dem zwischen 150 bis 200° siedenden Oele (vergl. bei Leichtöl, S. 600), laufen. Die überdestillirten zwei Drittel werden mit Säure und Lauge behandelt und nach dem Waschen rectificirt. Hierbei erhält man folgende Fractionen:

a) Von 30 bis 70° siedend: Pentan, Hexan ꝛc.,
b) „ 70 „ 110° „ Benzol und Toluol,
c) „ 110 „ 127° „ Benzin Nr. I zum Fleckenreinigen,
d) „ 127 „ 140° „ „ Nr. II „ „
e) Rückstand, kommt zur zweiten Hauptfraction.

So einfach und glatt, wie es hier hingestellt ist, kann man denn doch die Kohlenwasserstoffe nicht nach ihrer Flüchtigkeit trennen. In den uns bekannten Fabriken arbeitet man nirgends so.

Dasjenige, was auf die schwächsten Benzole, resp. auf Toluol, folgt, wird als Auflösungsnaphta (solvent naphta) aufgefangen, und manche Fabriken machen überhaupt keine weitere Fraction, sondern nehmen hierzu alles, was man auch mit directem Dampfe noch aus der Flüssigkeit austreiben kann. Der Name rührt daher, daß dieses Product von den Fabrikanten wasserdichter Zeuge zum Auflösen oder Aufquellen von Kautschuk gebraucht wird. Es findet ferner umfangreiche Anwendung bei der Reinigung des Anthracens (S. 443) und dient auch als Fleckenwasser. Es besteht größtentheils aus Xylolen und Trimethylbenzolen, enthält aber jedenfalls auch noch weitere, nicht genauer bekannte Körper. Die englischen Kautschukfabrikanten verlangen, daß die Auflösungsnaphta völlig frei von Naphtalin sei, welches in den letzten Dampfdestillaten schon in geringer Menge auftritt. Man darf also dann nicht so weit gehen, sondern muß abbrechen, wenn das Product bei 160° 90 Proc. abgiebt und sein specifisches Gewicht im Ganzen genommen nicht 0,875 bei 15° übersteigt. Dies wird eintreten, sobald das aus dem Kühlrohre fließende Destillat 0,880 bei 15° zeigt. Da Unterschiede in der Temperatur ganz bedeutende Irrungen in der Beurtheilung des specifischen Gewichtes hervorbringen können, so darf man nicht unterlassen, dasselbe (etwa mit Hülfe der im Anhange enthaltenen Tabelle) auf die Normaltemperatur zu reduciren.

Wenn man an bestimmte Normen für die Auflösungsnaphta gebunden ist,

und wenn man andererseits Absatz für schwere Naphta hat, so fängt man das letzte Destillat als solche auf. Man geht mit dem Destilliren so weit, bis das Destillat anfängt, etwas gefärbt zu kommen oder sich daraus Naphtalin abzuscheiden beginnt, stellt dann den Dampf sofort ab und beendigt die Operation. Wenn aber die Reinigung vorher recht gut geschehen war, so bleibt das Destillat ungefärbt, und man muß sich dann an andere Anzeichen halten, um zu beurtheilen, wann man aufhören soll. Ein sehr charakteristisches und deutliches, aber subjectives Zeichen ist wiederum der Geruch; ein ferneres, ganz unzweideutiges, ist das specifische Gewicht. Wenn eine rinnende Probe 0,900 zeigt, muß man einhalten; die ganze Naphta wird dann 0,880 bis 0,887 zeigen. Ein weiteres Zeichen für die Güte der Naphta ist, daß sich beim Schütteln derselben kein stehenbleibender Schaum erzeugt, sondern nur perlende, opalisirende Bläschen, welche sofort wieder verschwinden. Ferner soll sie nicht nach Naphtalin riechen und soll, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich wenigstens einige Tage farblos halten; dann wird sie dies im Dunkeln längere Zeit thun.

Uebrigens dauert die Destillation der 5 bis 8 Proc. schweren Naphta, welche man aus dem vereinigten ersten und zweiten Producte der Rohbenzolblase, d. i. deren Destillat bis 140°, bekommt, unverhältnißmäßig lange. Man zieht es daher oft vor, dieselbe gar nicht abzutreiben, sondern den nach Beendigung der Auflösungsnaphta bleibenden Blasenrückstand mit dem dritten Producte der Rohbenzolblase (S. 603), d. i. deren Destillat von 140 bis 170°, zu vereinigen, welches Product überhaupt nur mit offenem Dampfe rectificirt wird und nur Auflösungs- und schwere Naphta giebt, oder treibt ihn über directem Feuer ab.

Bei allen Destillationen mit offenem Dampfe hat die Ueberspritzbüchse (*v* in Fig. 172, S. 628) eine wesentliche Rolle zu spielen, um Färbung des Destillates zu verhüten; sie muß täglich mindestens einmal geleert werden. Auch die Natronlauge in *b* (Fig. 174, S. 630) muß täglich erneuert werden.

Man kann aus dem ersten und zweiten Producte zusammen erwarten: 60 bis 70 Proc. an 50procentigem Benzol, 20 bis 25 Proc. Carburir- und Auflösungsnaphta, 5 bis 8 Proc. schwere Naphta.

Das dritte Product giebt 25 bis 50 Proc. beste Naphta, 50 bis 25 Proc. schwere Naphta, 25 Proc. Blasenrückstand und Verlust. Der Rückstand sinkt meist schon in Wasser unter, wird aber doch besser noch einmal über freiem Feuer destillirt.

Weitaus die meisten Theerdestillationen stellen nur sogenanntes 90- oder 50procentiges Benzol, zuweilen auch 40procentiges Benzol, Auflösungs- und schwere Naphta dar. Nur ausnahmsweise arbeitet man in den Theerdestillerien auf wirkliche Isolirung von Benzol, Toluol, Xylol ꝛc. hin.

Eine weit vollkommenere Trennung der Kohlenwasserstoffe, als es die bisher beschriebenen Apparate gestatten, kann man allerdings mit Apparaten erreichen, welche das bei der Spiritusrectification längst durchgebildete Princip der Dephlegmation in ähnlicher gründlicher Weise wie dort durchführen. Wie wir S. 159 gesehen haben, ist dieses von Mansfield schon 1847 in bestimmtester Weise vorgeschlagen worden; aber es scheint, als ob Coupier der Erste gewesen sei,

welcher diese Idee (1863), freilich noch nicht in vollkommenster Weise, in die Praxis eingeführt und dadurch die fabrikmäßige Darstellung der einzelnen

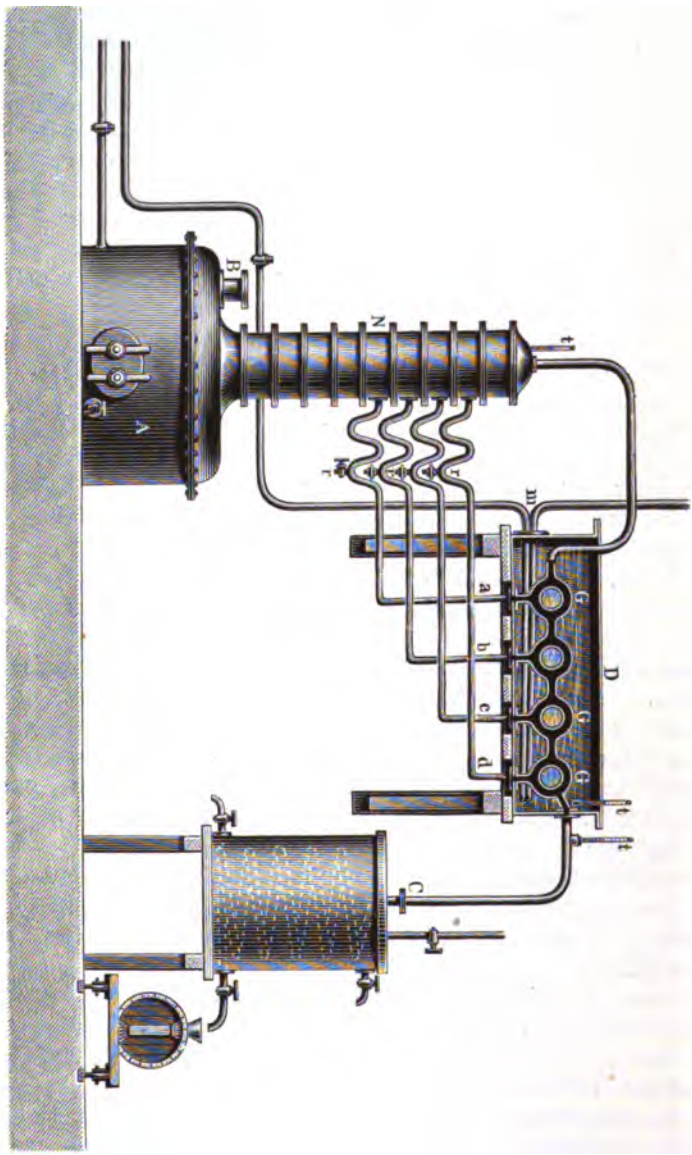


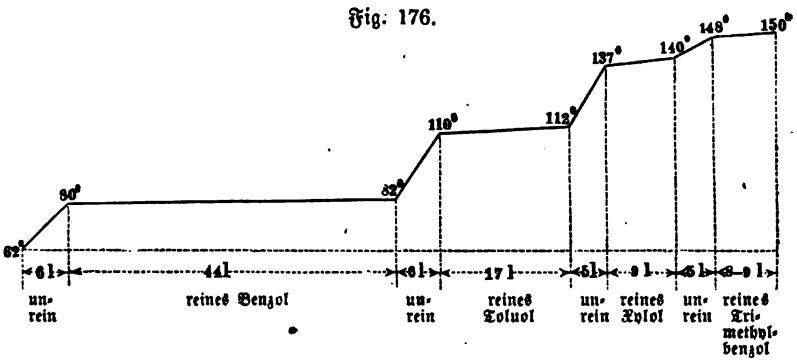
Fig. 175.

Kohlenwasserstoffe im Zustande fast vollkommener Reinheit erreicht hätte [1]). Sein Apparat ist in Fig. 175 im Maßstabe 1 : 50 abgebildet. *A* bedeutet

[1]) Bull. de Soc. ind. de Mulhouse 1866, p. 260; Dingl. Journ. **181**, 385.

das untere Reservoir (die eigentliche Blase), an welcher das links eintretende (im Innern eine Schlange bildende) Dampfheizungsrohr, das Mannloch und der Entleerungshahn sichtbar sind. *B* ist die Oeffnung zur Speisung mit Rohbenzol. Auf der Blase erhebt sich die gußeiserne Rectificationscolonne (Kronenaufsatz) *N*, deren Einzelheiten aus den folgenden Figuren ersichtlich sein werden. Das Thermometer *t* dient zur Regulirung des Processes. Der in die Dampfspirale von *A* mit etwa zwei Atmosphären Druck (oder mehr, wenn man höher siedende Oele rectificirt) einströmende Wasserdampf bringt das in *A* enthaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen zum Sieden. Schon in der Colonne *N* werden die schwerst flüchtigen Dämpfe durch Luftkühlung verdichtet und fließen in die Blase *A* zurück. Die leichter flüchtigen Dämpfe gelangen jetzt in den Trog *D*, in welchem sie auf einer solchen Temperatur erhalten werden, daß der niedrigst siedende Kohlenwasserstoff des Gemisches noch dampfförmig bleibt, während alles höher Siedende sich verdichten und ebenfalls in die Blase zurückfließen muß. Dies geschieht, indem die Dämpfe den ringförmigen Raum der

Fig. 176.



neben einander liegenden Condensatoren durchstreichen, in welchen sie inwendig und auswendig, also auf großer Oberfläche, von der in *D* enthaltenen Flüssigkeit bespült werden. Wenn man nur Benzol und Toluol in reinem Zustande abscheiden will, genügt es, das Gefäß *D* mit Wasser zu füllen; denn für das bei 80,5° siedende Benzol soll die Temperatur in *D* (vermittelst der Dampfschlange *m* und des Thermometers *t*) auf 60 bis 70° erhalten werden, und für das bei 111° siedende Toluol genügt eine Temperatur von 100°. Will man aber auf Xylol oder gar auf Trimethylbenzole arbeiten, so muß man *D* mit einer Lösung von Ammoniumnitrat (Siedepunkt 164°) oder mit Paraffin füllen [1]). Was sich nun in den Ringcondensatoren *G G* verdichtet, läuft durch die Röhren *a*, *b*, *c*, *d*, deren Biegungen den Eintritt von Dämpfen aus *N* in *G G* verhindern, nach *N* zurück, und zwar sieht man, daß die zuerst condensirte Flüssigkeit weiter oben in der Colonne eintritt, als die später condensirte. Die Hähne *rr* dienen zur Entnahme von Proben und zur Controle der Operation. Die aus dem letzten Condensator austretenden Dämpfe gelangen in die Kühl-

[1]) Hierfür braucht man dann in dem Schlangenrohre der Blase *A* Dampf von 6 bis 7 Atmosphären Spannung und arbeitet nicht gern auf diesem Wege.

schlange *C*, wo sie vollkommen verdichtet werden. Wenn man also ein Rohbenzol destillirt, so wird man zuerst das Wasser in *D* auf 60 bis 70° erhalten. Sobald aus der Kühlschlange *C* kein Benzol mehr ausfließt, wechselt man die Vorlage und läßt die Temperatur in *D* auf 100° steigen. Zuerst bekommt man ein wenig eines Gemisches, bald aber kommt reines Toluol, wobei man freilich in *A* Dampf von $3^1/_2$ Atm. Spannung anwenden muß. Wenn auch dieses aufhört, stellt man gewöhnlich die Destillation ein; wenn man aber will, kann man auch Xylole und Trimethylbenzole im reinen Zustande auf ähnliche Weise isoliren. Coupier hat durch vorstehende graphische Darstellung (Fig. 176 a. v. S.) die Menge der Haupt- und Zwischenproducte verdeutlicht, welche man mittelst eines Apparates aus 100 Liter eines von 62 bis 150° siedenden Rohbenzols (d. i. etwa 50procentiges Benzol nach gewöhnlicher Handelsbezeichnung) gewinnen kann.

Die Mittelproducte (in den steil aufsteigenden Theilen der Temperaturlinien) werden von Neuem für sich fractionirt.

Man bekommt also neben 44 Thln. reinem Benzol und 17 Thln. reinem Toluol noch

a) 6 Proc. Vorlauf, zum Theil Schwefelkohlenstoff, Olefine ꝛc., welche man nur wenig verwenden kann, und meist wohl der Auflösungsnaphta (dem „Fleckenwasser") zusetzt.

b) 6 Proc. eines Zwischenproductes zwischen Benzol und Toluol, das zur Rectification zurückgeht.

c) Circa 27 Proc. höher siedende Producte, welche früher gar nicht mehr getrennt wurden und gleich zum Fleckenwasser gingen, aus denen aber jetzt das Xylol (9 Proc.) öfters abgeschieden wird.

Fig. 177 und 178 zeigen den Durchschnitt und Grundriß der einzelnen Becken der Rectificationscolonne *N* (Fig. 175) im Maßstabe 1 : 25. Die Dämpfe steigen in den Röhren *g* auf, werden aber durch die Kappen *r* am

Fig. 177.

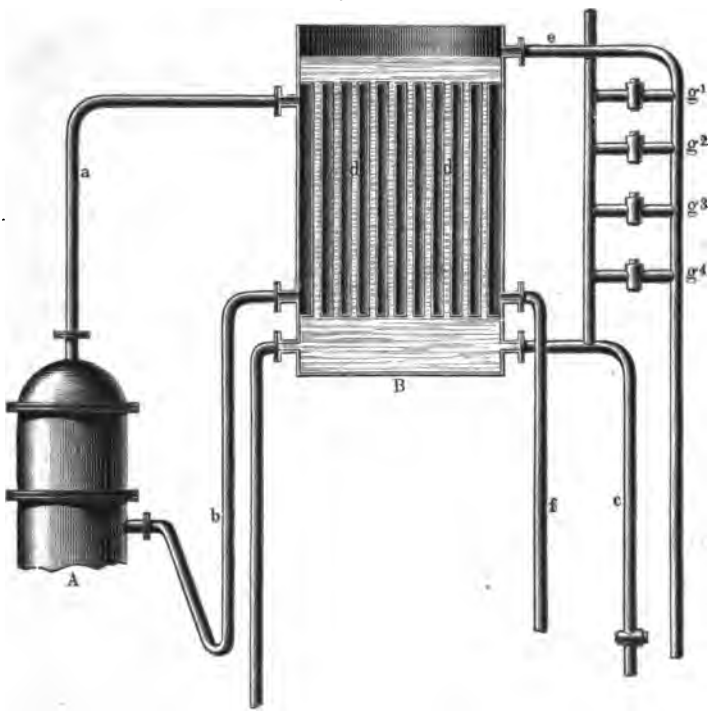
Fig. 178.

ungehinderten Aufsteigen gehindert und müssen sich durch deren Löcher und die darüber stehende Flüssigkeit ihren Weg bahnen. Letztere, bestehend aus dem durch die Luftkühlung condensirten Theile des Dampfgemenges, läuft durch die Ueberlaufsröhrchen *s* allmälig von einer Platte auf die andere. Die abwechselnd stehenden Scheidewände (chicanes) *pp* zwingen das Gas und die Flüssigkeit, möglichst lange in Berührung mit einander zu bleiben, wodurch einerseits aus dem Gase die weniger flüchtigen Bestandtheile flüssig niedergeschlagen, andererseits aus der Flüssigkeit durch die Hitze des Gases die leichtest flüchtigen Bestandtheile dampfförmig mit weggeführt werden. Gerade die oft-

malige Wiederholung dieses Processes in den 9 oder 10 Becken der Colonne macht die Fractionirung zu einer viel gründlicheren, als es selbst mehrfache Rectificationen ohne dieselbe gethan haben würden.

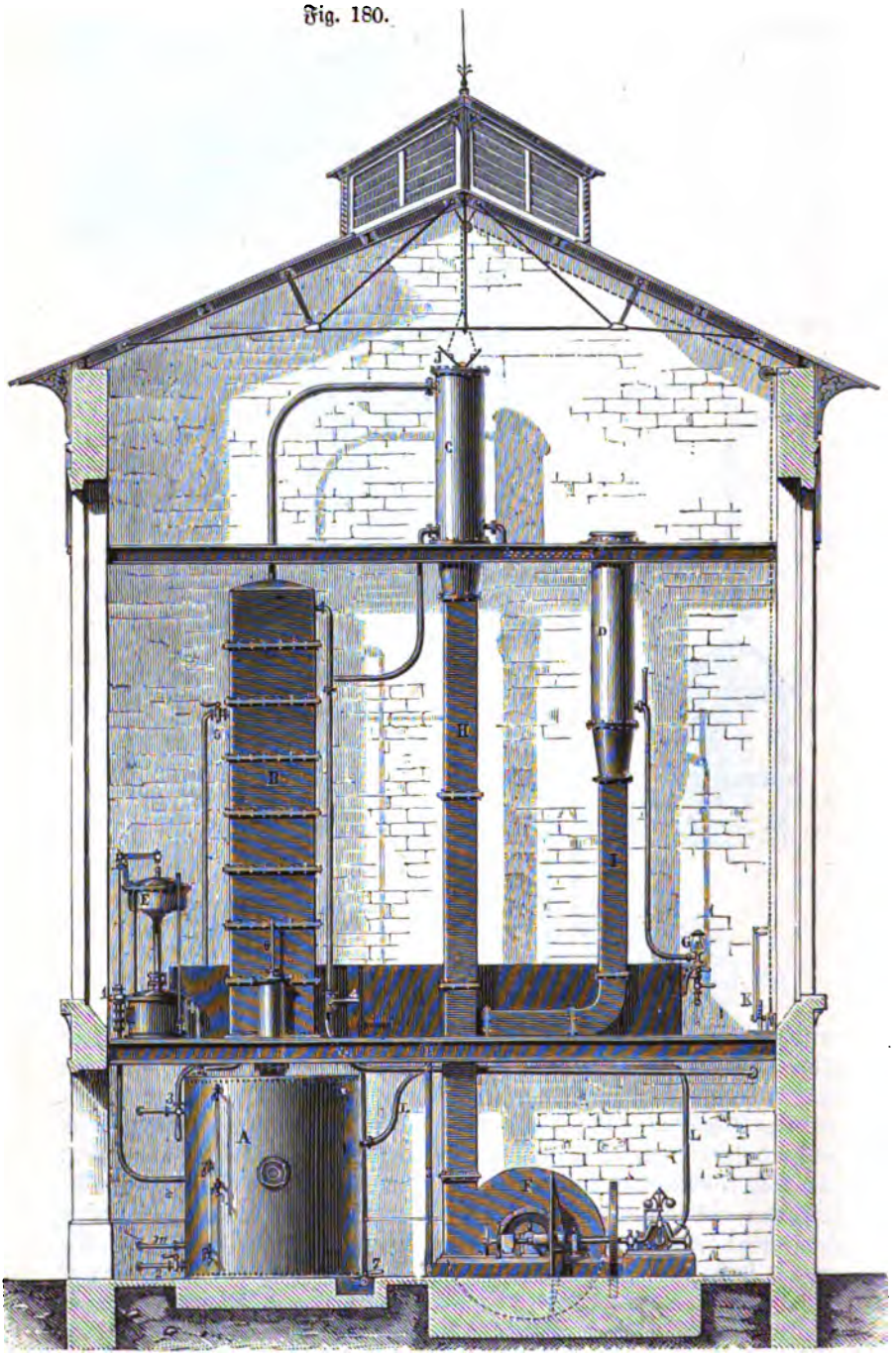
Der „Analyseur" in Coupier's Apparat (*GG*, Fig. 175) läßt sich unzweifelhaft durch wirksamere Vorrichtungen ersetzen. Dies geschieht in Bedle's Blase, wo der „Benzol-Rectificator" aus vier großen, von Wasser umgebenen Kupfercylindern besteht, während der „Toluol-Rectificator" dem in unserer Fig. 172 (S. 628) bei *no* gezeigten ähnelt, und durch Fig. 179 noch deutlicher

Fig. 179.



versinnlicht ist. Die Dämpfe gehen aus der Rectificationscolonne *A* durch das Rohr *a* in den Analysator *B* (1,8 × 0,6 m) und die condensirte Flüssigkeit läuft durch *b* nach *A* zurück, während die nicht condensirten Dämpfe durch *f* in eine Kühlschlange oder einen Condensator von beliebiger anderer Form gehen. Das Gefäß *B* ist durch zwei Scheidewände in drei Theile getheilt. Die Scheidewände sind durch 60 Kupferröhren *dd* von 30 mm Durchmesser verbunden. Durch *c* fließt Wasser in den unteren Theil von *B*, dann durch *dd* in den oberen Theil und durch *e* weg. Wenn aus *f* sehr wenig mehr fortgeht, so sperrt man den Wasserzufluß durch *c* ab und läßt den Inhalt von *B* den Siedepunkt erreichen, was durch die Hitze der von *A* kommenden Dämpfe bewirkt wird. In diesem Stadium geht hauptsächlich Toluol über. Wenn

Fig. 180.



auch dieses aufhört zu fließen, so läßt man das Niveau des Wassers in *B* dadurch sinken, daß man hinter einander die Hähne g^1, g^2 g^3 und g^4 öffnet, so daß schließlich *B* ganz und gar mit Wasserdampf im Inneren der Röhren *dd* und mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen in den Zwischenräumen um diese herum erfüllt ist. In diesem Stadium geht fast reines Xylol über.

Egrot's Apparat, welcher von Hohenhausen[1]) erwähnt wird, ist von dem Coupier'schen in keinem wesentlichen Theile verschieden.

Die Rectificationsapparate der Firma D. Savalle fils zu Paris genießen eines ausgezeichneten Rufes gerade auch für die Theerkohlenwasserstoffe und werden in Deutschland viel angewendet, auch in den Theerdestillationen selbst, wo man nicht auf die reinen Kohlenwasserstoffe, sondern auch auf 90- oder 50procentiges Benzol ꝛc. arbeitet. Der Apparat (Fig. 180) sei hier nach der von R. Meyer[2]) gegebenen Beschreibung und Abbildung wiedergegeben.

Bei Savalle's ursprünglichem Apparate wird die Condensation ganz und gar durch einen Luftstrom bewirkt, dessen Stärke durch ein Register regulirt wird; ferner enthält er die von derselben Firma schon früher bei der Spiritusrectification angewendeten Vorrichtungen zur Regulirung des Dampfdruckes und zur Controle der Destillationsgeschwindigkeit. Bei den für Benzolrectification bestimmten Apparaten hat man jedoch die Luftkühlung allenthalben durch Wasserkühlung ersetzen müssen, was uns auch von Häussermann (Priv.-Mitth.) bestätigt wird.

In Fig. 180 ist *A* die durch die Dampfschlange geheizte Blase, *B* die rechtwinkelige Colonne zur ersten Condensation, *C* der Luftcondensator zur zweiten Condensation der höher siedenden Kohlenwasserstoffe, welche nicht in das Destillat gelangen sollen, *D* der Luftkühler, in welchem sich das Destillat verdichtet und abkühlt. Die nöthige Luft wird durch den Ventilator *F* zugeführt, dem Condensator *C* durch *H*, dem Kühler *D* durch *I*. *J* ist das Register, durch welches der Luftstrom im Condensator mittelst einer Kette und eines graduirten Hebels *K* regulirt wird. Die in *D* condensirte Flüssigkeit muß dann den Prober *G* passiren, in welchem der Gang der Destillation controlirt wird. *E* ist der Druckregulator, um während der ganzen Destillation einen constanten Druck im Apparate zu erhalten, *L* die den Ventilator treibende Dampfmaschine, *1* Dampfventil des Regulators, *2* Condensationswasserabfluß der Heizschlange, *3* Rückflußhahn der Colonne, *4* Reinigungshahn der Colonne, *5* Entleerungshahn des oberen Theiles der Colonne, *6* Thermometer, *7* Hahn für die Entleerung und Beschickung der Blase.

Die innere Einrichtung der Colonne zeigt Fig. 181 (a. f. S.). Die Dämpfe treten in dieselbe durch den cylindrischen Behälter *a*, welcher durch eine verticale Scheidewand der Höhe nach getheilt und mit einem Thermometer *b* versehen ist. Die Colonne ist durch horizontale, vielfach durchlöcherte Scheidewände in mehrere Kammern getheilt. In jede Scheidewand ist ein verticales Ueberlaufrohr eingesetzt, welches theilweise in eine entsprechende Vertiefung der

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 76. — [2]) Bolley-Birnbaum, Handb. d. chem. Technologie 5, 542 ff.

darunter liegenden Platte eingesenkt ist; diese Ueberlaufröhren sind abwechselnd an der einen und an der anderen Seite angeordnet. Die vom Condensator zurückfließenden, höher siedenden Producte passiren also allmälig sämmtliche Kammern der Colonne und gelangen schließlich in die Blase zurück. Die Durchbohrung der Platten ist so berechnet, daß der aufsteigende Dampfstrom die Flüssigkeit hindert, durch die Löcher hindurch zu fallen, und daher immer eine Flüssigkeitsschicht von 4 bis 5 cm Höhe (entsprechend den Mündungen der Ueberlaufröhren) auf den Scheidewänden zurückbleibt, welche die Dämpfe durch-

Fig. 181.

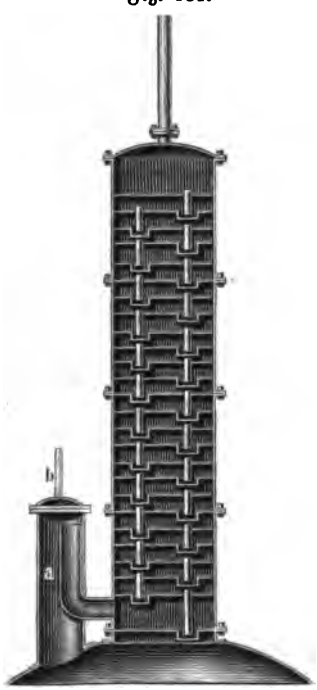
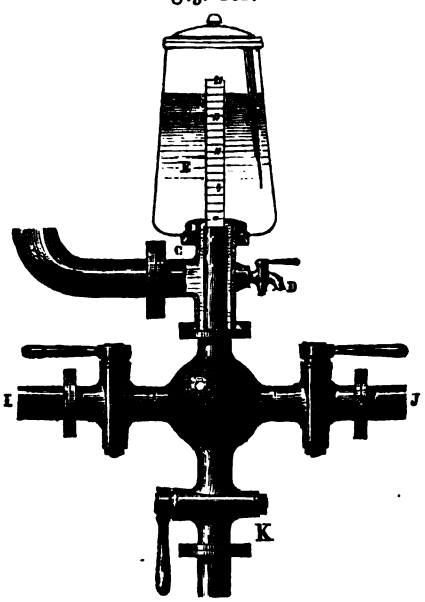


Fig. 182.



streichen müssen, nachdem sie die Löcher passirt haben. Dies begünstigt die Condensation der höher siedenden Producte bedeutend.

Fig. 182 stellt den Prober dar. Aus dem Kühler gelangt das Destillat zunächst in den ringförmigen Zwischenraum zwischen der Röhre *C* und der innerhalb derselben befindlichen engeren Röhre *F*. Diese ragt mit ihrem oberen, graduirten Theile in die Glasglocke *E* und hat bei *F* eine kleine Oeffnung. Der Zwischenraum zwischen den Röhren *C* und *F* ist mit der Glocke *E* in Communication. Ist nun der Zufluß des Destillates ein solcher, daß letzteres bei dem im Apparate herrschenden Drucke durch *F* abfließen kann, so wird die Flüssigkeit nicht über die Höhe dieser Oeffnung steigen. Ist aber die Zuflußgeschwindigkeit eine größere, so wird die Flüssigkeit aus dem ringförmigen Raume zwischen *C* und *F* in die Glocke *E* steigen. Hierdurch aber entsteht

ein hydraulischer Druck, welcher zur Folge hat, daß das Destillat durch die Oeffnung bei *F* schneller abfließt, als es ohne dies der Fall sein würde. So wird sich ein Gleichgewichtszustand herstellen, und man sieht ein, daß die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Glocke *E*, welche man an der auf der Röhre *F* angebrachten Theilung ablesen kann, von der Zuflußgeschwindigkeit des

Fig. 183.

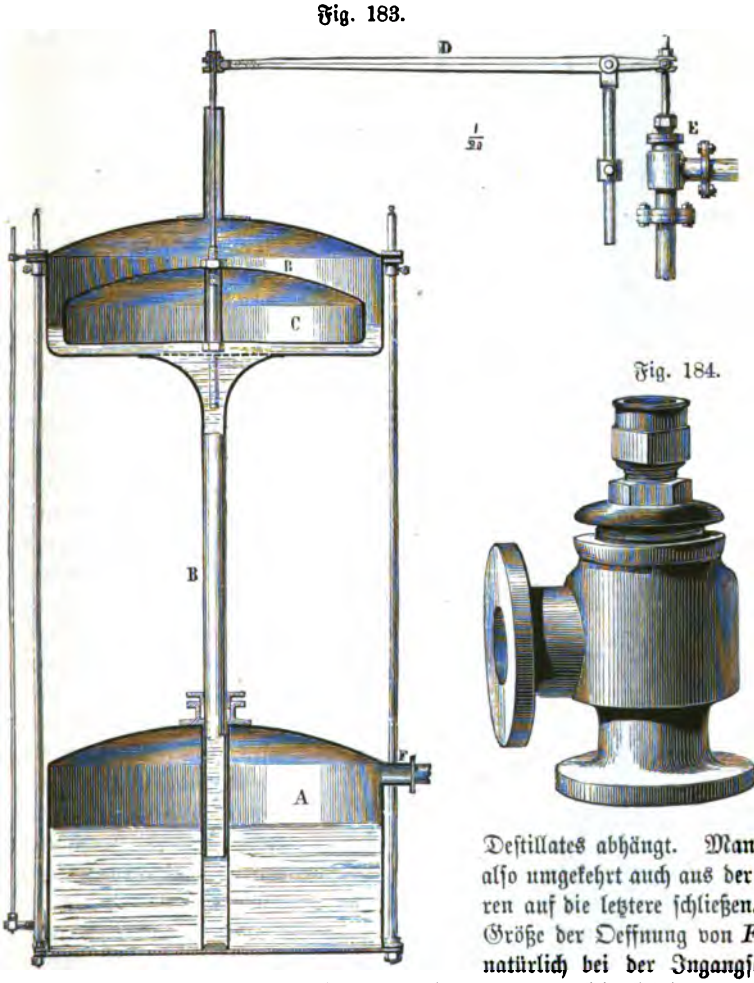


Fig. 184.

Destillates abhängt. Man kann also umgekehrt auch aus der ersteren auf die letztere schließen. Die Größe der Oeffnung von *F* muß natürlich bei der Ingangsetzung des Apparates ein für alle Male regulirt werden. Die Theilung auf der Röhre *F* ist derart, daß sie gleich die Flüssigkeitsmenge angiebt, welche in der Stunde den Apparat passirt, so daß ein Blick auf dieselbe genügt, um sich zu überzeugen, ob der Apparat das richtige Quantum pro Stunde liefert, also ordnungsmäßig functionirt oder nicht. *D* ist ein Hahn, um Proben zu nehmen.

Fig. 183 zeigt die Einrichtung des Druckregulators. Derselbe besteht aus zwei über einander stehenden Gefäßen, welche durch eine Steigröhre *B* in

Verbindung gesetzt sind. Das untere Gefäß *A* ist zum Theil mit Wasser gefüllt; es steht durch die Röhre *F* mit dem Rectificationsapparate in Verbindung. In dem oberen befindet sich ein Schwimmer *C*, welcher durch den Hebel *D* auf das in *E* befindliche Kegelventil wirken kann. Dieses steht einerseits mit dem Dampfkessel, andererseits mit der die Blase heizenden Schlange in Verbindung. Sobald nun in dem Destillirapparate ein Druck entsteht, wird das Wasser in der Röhre *B* steigen, und zwar, wenn der Druck eine gewisse Grenze erreicht hat, so weit in das obere Gefäß hinein, daß der Schwimmer *C* gehoben wird. Hierdurch wird das Ventil *E* niedergedrückt und der Dampfzufluß beschränkt. Sollte durch irgend einen Zufall — Verstopfung — der Druck in der Blase sehr hoch steigen, so würde der Regulator den Dampf ganz absperren. Durch passende Einstellung kann man es erreichen, daß in Folge der Wirkung dieses Regulators ein gewisser Druck nicht überschritten wird, was einestheils für die Gewinnung eines constanten Productes, anderentheils für die Verhütung von Unglücksfällen von Wichtigkeit ist.

Fig. 185.

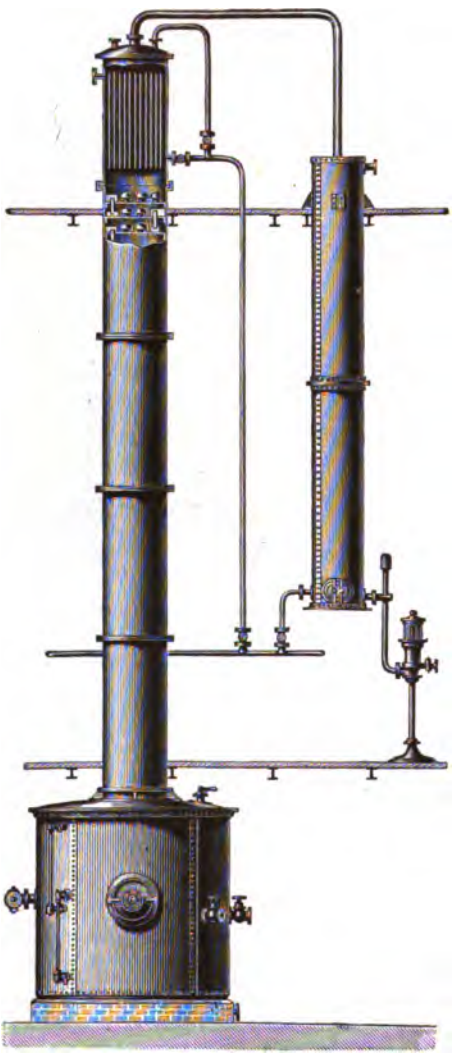


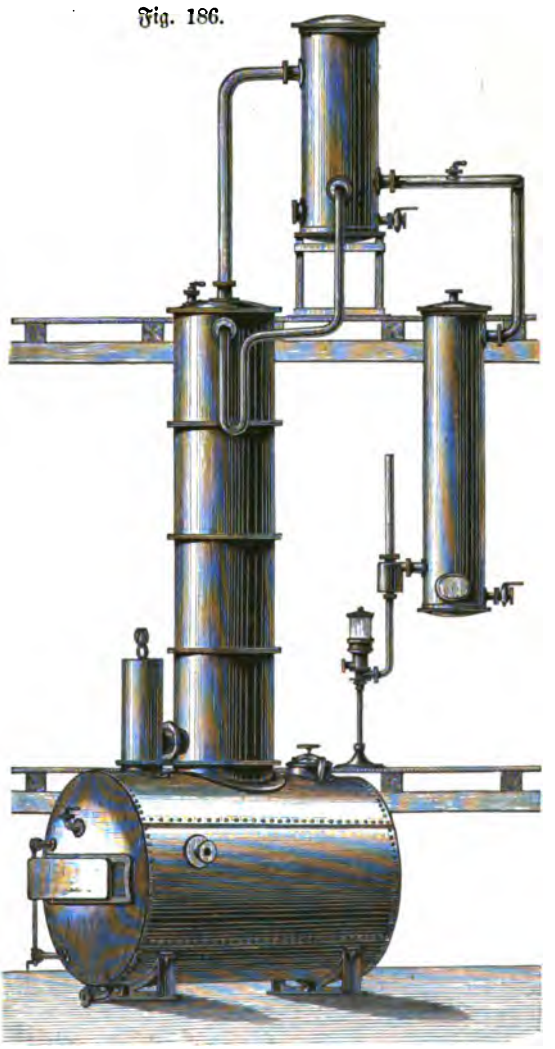
Fig. 184 (a. v. S.) stellt das durch den Regulator bewegte Dampfventil dar [1]).

Der Apparat von Savalle ist durch C. Heck-

[1]) Näheres über die Savalle'schen Apparate für Spiritusdestillation und Rectification findet sich im Bull. de la Soc. d'Encour. 1876, p. 657 (Dingl. Journ. 223, 615) und in der Schrift von Désiré Savalle: Appareils et procédés nouveaux de distillation (Paris 1876, G. Masson, 223 S. mit 48 Figuren).

mann[1]) in Berlin durch die Einführung der Glockencolonne bedeutend verbessert worden. Die Arbeit, welche die Colonne zu leisten hat, besteht darin, daß sie einen Dampf erzeugt, der so viel wie möglich Benzol, Toluol, Xylol ꝛc., und so wenig wie möglich höher siedende Oele enthält. Dazu ist es nöthig, daß jeder Aufkochung von der darunter liegenden nur Dampf, aber keine Flüssigkeit zugeführt wird. Dies wird erreicht durch vollkommene Trennung des einen Bodens vom anderen, der Art, daß keine mitgerissenen Tropfen mit übergehen können und durch langsames und ruhiges Verdampfen auf jedem Boden. So nähert man sich der idealen Wirkung am meisten. Die Böden des hier abgebildeten Heckmann'schen Apparates, Fig. 185, haben keine Löcher, sie sind vollkommen dicht an die Colonnenwand gelegt, weit von einander entfernt und tragen ein System von Glocken. Gegenüber Colonnenapparaten mit siebartig durchbrochenen Böden sollen diese Apparate eine Dampfersparniß bis zu 40 Proc. garantiren. Die Dephlegmatoren oder Condensatoren derselben sind so eingerichtet, daß alle Dampftheile, welche aus der Colonne kommen, auch den gleichen Einwirkungen der Abkühlung ausgesetzt sind, was bei den

Fig. 186.



[1]) D. R.-P. Nr. 39557.

Condensatoren, bei welchen der Dampf auch die äußere Wand berührt, nicht der Fall ist.

Die Colonnen der Heckmann'schen Apparate werden sowohl in Kupfer als auch in Eisen ausgeführt. Eine etwas einfachere Construction wie der auf S. 646 beschriebene Apparat, jedoch für die Zwecke der Benzolrectification vollkommen ausreichend, stellt Fig. 186 (a. v. S.) dar. Die Schlangen, die Colonne, der Condensator und der Kühler sind ganz aus Eisen und ebenso alle Ventile und Hähne; Löthungen und Nietungen sind fast gänzlich vermieden und beinahe überall ist das Eisen in die Form getrieben oder geschweißt, oder metallisch gedichtet, so daß nur die Verschraubungen angebracht sind. Die Heizschlangen können durch eine große Oeffnung in einem Stück aus dem Apparate genommen werden, und selbst ihre Aus- und Eingänge sind bei vorkommender Reparatur von Neuem zu dichten, ohne daß der Arbeiter in die Blase zu steigen braucht. Dies ist bei der bekannten schädlichen Wirkung der Benzoldämpfe auf den menschlichen Organismus von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

In einem Savalle'schen Colonnenapparate erzielt eine uns bekannte große ausländische Theerdestillation aus einem Gemische von gereinigtem Vorlauf und Leichtöl in einer Operation direct allen Anforderungen entsprechendes 90 procentiges, 50 procentiges Benzol und Solventnaphta; die Arbeits- und Dampfersparniß ist also eine ganz enorme. Das gleiche Resultat läßt sich ohne Zweifel auch mit der Heckmann'schen Construction erzielen. Nach Häussermann[1]) ist die Wirkung der Colonnenapparate eine so weit gehende, daß beispielsweise bei der Destillation von 50 proc. Benzol, welches aus 45 bis 50 Proc. Benzol, 40 Proc. Toluol neben etwa 10 Proc. anderer Körper besteht, direct ein Benzol erhalten wird, welches innerhalb 0,5° C. siedet und in der Kälte vollkommen erstarrt. Allerdings gelingt es nicht, die gesammte Menge des in einer derartigen Mischung befindlichen Benzols, bezw. Toluols durch eine einmalige Destillation in diesem, bezw. einem entsprechenden Reinheitsgrade zu gewinnen, weil zwischen den einzelnen Körpern von verschiedenen Siedepunkten Mischungen derselben (sogen. Zwischenfractionen) übergehen, welche bei einer neuen Operation in die Blase zurückgegeben werden müssen.

Die Wirkungsweise der Rectificir- und Destillirapparate ist von E. Hausbrand[2]) in einer ausführlichen Schrift dargelegt worden. Wir müssen auf den reichen Inhalt dieser Schrift, welche auch Vorschläge zur Betriebscontrole enthält, verweisen. Von Nutzen für die Controle der Destillation dürfte auch ein von Mutter und Dawson[3]) construirter Probenehmer sein, welcher gestattet, zu beliebigen Perioden der Destillation selbstthätig Proben zu nehmen und dieselben aufbewahrt, bis sie durch den aufsichtführenden Beamten untersucht werden können. Vergl. auch die Arbeit von K. Huber[4]) über Beurtheilung und Controle des Destillationsbetriebes.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 131; Wagner-Fischer's Jahresber. 1892, S. 452. — [2]) E. Hausbrand, Die Wirkungsweise der Rectificir- und Destillirapparate, Berlin 1893, Jul. Springer. — [3]) D. R.-P. Nr. 56533; Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 524. — [4]) Ber. d. österr. Ges. z. Bef. der chem. Ind. 1888, S. 145; „Chem.-Ztg." 1889, S. 49.

Reinbenzol, Reintoluol ꝛc.

Die Zerlegung der verschiedenen Destillate, wie 90procentiges, 50procentiges Benzol, Solventnaphta in reine Producte ist zur Zeit immer noch mehr eine Sache der Anilinfarbenfabriken. Einzelne große Theerdestillationen arbeiten indessen schon heute mit großem Vortheil auf Reinproducte und es scheint nur eine Frage der Zeit, daß diese ausschließlich schon in den Theerdestillerien hergestellt werden.

Benzol und Toluol werden von den Anilinfarbenfabriken heute im Zustande nahezu absoluter Reinheit verbraucht, so zwar, daß sie innerhalb 0,3 bis 0,5° überdestilliren. Dies läßt sich, wie wir gesehen haben, durch eine wiederholte Rectification in der Colonne erzielen; aber selbst dann enthält das Product noch geringe Mengen Fettkohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Basen und Thiophen, obgleich die Hauptmenge derselben schon im sogen. Benzolvorlauf zusammengedrängt, resp. bei der Reinigung und ersten Destillation entfernt worden ist. Biehringer[1]) fand in einem solchen 57,3 Proc. Schwefelkohlenstoff, 7,49 Proc. Nitrile und geringe Mengen von Aldehyden und Ketonen. Es ist daher vor der Rectification nochmals eine Behandlung mit Schwefelsäure erforderlich, welche hauptsächlich die fetten Kohlenwasserstoffe, daneben aber auch die Thiophene entfernt.

Liebermann und Seyewetz[2]) fanden in handelsreinem Benzol von 80 bis 82° Siedepunkt 0,2 bis 0,3 Proc. Schwefelkohlenstoff durch Prüfung mit Phenylhydrazin. Diese Prüfung kann sehr leicht, auch quantitativ, ausgeführt werden, indem man etwa 10 ccm des zu prüfenden Benzols mit vier bis fünf Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1 bis $1^1/_2$ Stunden stehen läßt. Bei einem Gehalte von 0,2 Proc. Schwefelkohlenstoff erscheint der Niederschlag noch ganz dick, die Flüssigkeit erfüllend, bei 0,03 Proc. ist er noch deutlich bemerkbar, während die Grenze der Reaction bei 0,02 Proc. zu liegen scheint.

Hauptsächlich findet sich der Schwefelkohlenstoff im 90procentigen Benzol des Handels. Er ist schon früher von Vincent und Delachanal[3]) beobachtet worden. Nach Watson Smith[4]) kommen im englischen Handel Benzole mit bis 5 Proc. Schwefelkohlenstoff vor, deren niedriger Anfangssiedepunkt sogar zu Klagen Veranlassung gegeben hat. Man begreift dies Vorkommen auch leicht, da in den Gasretorten alle Bedingungen zur Bildung von Schwefelkohlenstoff gegeben sind, nämlich glühende Kohle und dampfförmiger Schwefel (aus dem stets der Kohle beigemengten Pyrit), und da die gewöhnlichen chemischen Reinigungsmittel, concentrirte Säure und verdünnte Natronlauge, ihn nicht entfernen können. Wenn auch bei der Theerdestillation der größte Theil des im rohen Theer enthaltenen Schwefelkohlenstoffs uncondensirt bleiben wird, so wird doch ein wenig davon mit in die ersten Destillate übergehen, um

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 276, 78. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, S. 788. — [3]) Compt. rend. 86, 340. — [4]) Briefl. Mitth.

so mehr, je besser man condensirt. Durch den Geruch kann man ihn selbst bei einer Beimischung von 20 Proc. (die in der Praxis nie vorkommt) nicht sicher erkennen; bei 5 Proc. CS_2 merkt man gar keinen Unterschied im Geruche, und selbst das erste Destillat riecht nicht nach CS_2, sondern nach Benzol. Aber ein sicheres Kennzeichen bleibt immer das specifische Gewicht des Destillates, welches durch CS_2 stark erhöht wird. So erhielt z. B. Watson Smith bei Zusatz von 5 Proc. CS_2 zu einem Benzol von 0,875 specif. Gewicht, das unter 100° 20 Proc. abgab, beim Destilliren 35 Proc. (sic) unter 100°, aber von 0,917 specif. Gewicht. (Bei Rectification mit einem Linnemann'schen Aufsatze u. dergl. würde man sicher sofort fast reinen CS_2 herausbekommen.) Abgesehen vom specifischen Gewichte und der oben angeführten Phenylhydrazinreaction, kann man die Anwesenheit von CS_2 durch alkoholische Kalilauge entdecken, welche Krystalle von xanthogensaurem Kali bildet (s. u.), oder alkoholischem Ammoniak, welches Rhodanammonium bildet, das man durch die blutrothe Reaction mit Eisenchlorid leicht erkennen kann. Die quantitative Prüfung auf CS_2 wird später beschrieben werden.

J. B. Cohen[1]) hat eine Capillaritätsmethode für Nachweisung von fremden Körpern in Theerölen beschrieben, welche sich an die von Traube für Bestimmung von Fuselöl in Alkohol gefundene anschließt. Benzol zeigte bei 15 bis 16° eine Capillaraufsteigung von etwa 83 mm, seine Homologen 84 bis 86 mm, dagegen Alkohol und Petroleum ca. 71, Schwefelkohlenstoff 64,9 mm. Der Zusatz von 5 Tropfen CS_2 zu 200 Tropfen Benzol drückte die Aufsteigung auf 82,5 herab ꝛc. Cohen glaubt, daß sich diese Methode zur Nachweisung von jenen fremden Körpern verwerthen lasse, aber sie scheint uns ganz unbrauchbar; bei geringen Verunreinigungen sind ihre Anzeichen zu unbedeutend und unsicher; man hat gar keinen Anhalt darüber, welche Verunreinigung vorhanden sei, und in so geübten Händen, wie eine solche Methode es verlangt, sind die sonstigen qualitativen Nachweise jener Körper ebenfalls sehr wenig zeitraubend.

Durch Destilliren gelingt es, den Schwefelkohlenstoff bis zur Grenze der Reinheit zu entfernen. Die letzten Spuren können durch Zusatz von alkoholischem Kali während der Destillation beseitigt werden.

Nach einer gefälligen Mittheilung von Dr. Häussermann enthält käufliches 50procentiges Benzol zuweilen bis 0,1 Proc. Pyridin, und das daraus gemachte Toluol 0,25 Proc. Pyridin. Dieses, sowie andere Basen in Benzol und Toluol findet man, wenn man 100 Thle. Benzol mit 4 Thln. 10procentiger Schwefelsäure eine halbe Stunde schüttelt, die saure Lösung mit einem Scheidetrichter abzieht, mit Natronlauge alkalisch macht und im Wasserdampfstrome destillirt. Das Destillat sättigt man mit Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockniß ein. Oder aber statt zu destilliren, extrahirt man die freien Basen aus der Lösung mit Aether. Gehörig gereinigtes Benzol sollte nichts in verdünnter Schwefelsäure Lösliches, und nur wenig die concentrirte Säure Färbendes enthalten. Zuweilen stipulirt man ein Maximum

[1]) Chem. News 1886, 54, 3016.

für den Gehalt an durch concentrirte Schwefelsäure ausziehbaren Substanzen (ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Thiophene). Die ersteren kann man durch Titriren mit Bromwasser bestimmen. Salpetersäure von 1,4 sollte beim Eingießen in Benzol keine weißen Dämpfe erzeugen und das Benzol beim Schütteln nicht färben (Häussermann).

Einen sehr störenden Einfluß auf die aus den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers hergestellten Zwischenproducte der Anilinfarbenfabrikation üben das Thiophen und seine Homologen aus. A. Bidet[1]) hat gefunden, daß Nitrotoluol und Nitrobenzol aus thiophenhaltigem Rohmaterial stets eine gelbliche Farbe zeigen, die bei Zutritt der Luft intensiver wird. Das gleiche Verhalten zeigen die daraus hergestellten Aniline und Toluidine, während dieselben, aus thiophenfreiem Rohmaterial dargestellt, lichtbeständig sind und auch viel angenehmer riechen. Die Anilinfarbenfabriken haben somit allen Grund, auf möglichste Thiophenfreiheit der Theerproducte ein besonderes Gewicht zu legen.

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung der Thiophene hat Denigès[2]) gegeben. Er schüttelt in einer 60 ccm fassenden verschlossenen Flasche 20 ccm Quecksilberlösung (hergestellt durch Auflösen von 50 g HgO in 200 ccm concentrirter Schwefelsäure und Zusatz von 1 Liter Wasser) mit 2 ccm Benzol und erwärmt $^1/_4$ Stunde im kochenden Wasserbade unter Umschütteln. Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit heißem Wasser und trocknet bei 110 bis 115°. Das Gewicht des Niederschlages, mit 0,0758 multiplicirt, ergiebt die Menge des vorhandenen Thiophens.

Selbst chemisch reines Benzol, nach der Bezeichnungsweise des Handels, das man herstellt, indem man den zwischen 80 und 82° siedenden Artikel in einer Kältemischung ausfrieren läßt und die Krystalle von der Mutterlauge durch Pressen oder Ausschleudern trennt, enthält noch Thiophen, und muß zur Entfernung desselben mit immer erneuerten Mengen concentrirter Schwefelsäure geschüttelt werden, bis es aufhört, die blaue Reaction mit Isatin zu geben. Nach Willgerodt[3]) soll auch durch Schütteln mit Chlorwasser das Benzol thiophenfrei gemacht werden können.

Wie Haller und Michel[4]) gefunden haben, erhält man vollkommen thiophenfreies Benzol, wenn man thiophenhaltige Waare mit 0,5 bis 1 Proc. Aluminiumchlorid kocht, mit Soda wäscht und destillirt. Das so dargestellte Product zeigt die Isatinreaction nicht mehr, auch tritt keine Schwärzung ein beim Erhitzen desselben mit concentrirter Schwefelsäure. Bei Condensationen mit Aluminiumchlorid nach der Methode von Friedel und Crafts sollen bei Anwendung des so gereinigten Benzols keinerlei harzartige Producte auftreten. Nach E. Boedtker[5]) entwickelt sich bei der Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf thiophenhaltiges Benzol Schwefelwasserstoff. Destillirt man ein so behandeltes Benzol, so erhält man eine gewisse Quan-

[1]) Mon. scientif. 1889, p. 487. — [2]) Compt. rend. 120, 781; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, Ref., S. 348. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 33, 479. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 15, 390; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, Ref., S. 1000. — [5]) Compt. rend. 123, 310; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, Ref., S. 781.

tität über 300° siedender Flüssigkeit, die nur Spuren von Schwefel enthält. Er schließt daraus, daß das Aluminiumchlorid eine Condensation von Thiophen mit Benzol unter Eliminirung von Schwefelwasserstoff herbeiführt. Dagegen glaubt Heusler[1]), daß die Bildung dieser hochsiedenden Flüssigkeit von der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe herrührt, welche dadurch in Schmieröle übergeführt werden.

Ein Verfahren zur Abscheidung des Thiophens aus Benzolen hat sich die Société Anonyme des Matières colorantes et Produits chim. de St. Denis[2]) patentiren lassen. Es beruht gleichfalls auf der Einwirkung von Aluminiumchlorid und gründet sich darauf, daß das Aluminiumchlorid aus Thiophen viel leichter Condensationsproducte erzeugt, als aus den Kohlenwasserstoffen. Das Rohbenzol wird mit geringen Mengen (0,5 Proc.) Aluminiumchlorid einige Stunden hindurch erhitzt, wodurch sich beim Abkühlen ein theerartiger Bodensatz abscheidet. Von diesem decantirt man das Benzol, wäscht mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron, zieht letztere ab und destillirt. Das so gereinigte Benzol zeigt keine Indopheninreaction mehr.

Während beim Benzol eine doppelte Fractionirung mit dazwischen eingeschalteter nochmaliger Waschung durch Schwefelsäure ein Product liefert, das zur Zeit den höchsten Ansprüchen der Farbenfabrikanten genügt, liegt die Sache anders beim Toluol und noch mehr beim Xylol. Bei diesen macht sich die Anwesenheit gleich hoch siedender Kohlenwasserstoffe der Olefin- und Paraffinreihe geltend, welche im Laufe der Fabrikation der Nitro- und Amidoderivate sich in den fertigen Basen wiederfinden und dadurch erkannt werden, daß die letzteren nicht mehr klar löslich in verdünnter Salzsäure sind. Im Kleinen kann man diese Verunreinigungen durch Kochen der Theeröle mit Natrium entfernen, wobei die ersteren sich in harziger Form abscheiden. Im Großen kann man den gleichen Zweck durch Schütteln der Theeröle mit erwärmter, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure erreichen. Dabei werden die Thiophene zerstört, die Olefine polymerisirt, und die dabei unverändert bleibenden Paraffine sind nach der Nitrirung leicht mit Wasserdampf abzublasen. Die gereinigten Kohlenwasserstoffe geben bei der Nitrirung und Reduction weit höhere Ausbeuten, als es die früher verarbeiteten Gemische gethan hatten.

Nach O. N. Witt[3]) soll man bei der letzten Reinigung des Benzols in Anilinfarbenfabriken der Schwefelsäure ganz allgemein 0,5 bis 1 Proc. Salpetersäure zusetzen, um auch die letzten Spuren von Cumaron und Inden zu entfernen.

Friswell[4]) erwähnt, daß neuerdings viel Toluol aus Oelgastheer im Handel vorkomme, das viel Paraffine enthält, die im Toluol noch mehr als im Benzol schädlich sind. Die Siedepunkte zeigen deren Vorhandensein nicht an,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, Ref., S. 656. — [2]) D. R.-P. Nr. 79505, 1894; Chem. Ind. 1895, S. 197; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 114. — [3]) Chem. Ind. 1887, S. 9; ibid. 1894, S. 31. — [4]) Chem. News 1893, 68, 27; Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, p. 589.

wohl aber findet man sie durch Schütteln gleicher Volumina Toluol und Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,84. Bei reinem Toluol scheiden sich die Schichten sofort beim Stehenlassen, die Säure ist farblos oder schwach braun und bleibt so während 24 Stunden. Bei mit Fettkohlenwasserstoffen verunreinigtem Toluol bilden sich Emulsionen, die sich erst in 5 bis 10 Minuten scheiden; die Säure färbt sich hellorange, nach einer Stunde oberflächlich grün, nach 24 Stunden durchweg grün bis schwarz, mit Geruch nach schwefliger Säure. Man kann diese Verunreinigungen bekanntlich durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entfernen und Manche wenden sogar rauchende Schwefelsäure an (vergl. Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik), aber dadurch geht auch viel Toluol als Sulfosäure verloren. Man soll nach Friswell umgekehrt mit schwächerer Säure arbeiten, welche die Verunreinigungen entfernt, aber kein Toluol löst. Nach ihm soll man Rohtoluol (120 bis 130° C.) mit 10 Vol.-Proc. Schwefelsäure von 1,803 specif. Gewicht vier Stunden sehr gründlich agitiren und dann klären lassen, worauf man die saure Flüssigkeit abzieht und sofort mit genügend Natronlauge wäscht, um alle Säure zu entfernen. Der Verlust soll 5 Proc. nicht überschreiten und aus etwa 50 Proc. Paraffinen[1]) bestehen.

Manche Toluole verlangen eine energischere Behandlung als andere; nach dem Waschen rectificirt man sofort und erhält 95 Proc. des Destillates als gutes Toluol. Im Rückstande befinden sich polymerisirte Körper von 260 bis 285° C. Siedepunkt. Die Reinigungssäure muß, um sie wieder zu benutzen, durch Verdünnen mit Wasser von einem dunkelgrünen Oele getrennt werden, das, wenn fast säurefrei, in Wasser löslich ist.

Die Xylole, d. h. das Gemisch der im Steinkohlentheer vorhandenen drei Isomeren, müssen vor der Reindarstellung von ihren wesentlichsten Verunreinigungen, Fettkohlenwasserstoffen, Thioxen und Aethylbenzol getrennt werden. Die Reinigung von ersteren und Thioxen gelingt leicht nach dem für das Benzol und Toluol angegebenen Verfahren. Zur Befreiung von Aethylbenzol verfahren Friedel und Crafts[2]) so, daß sie das Kohlenwasserstoffgemisch in der Kälte mit dem 20fachen Gewichte Brom, dem etwas Jod zugesetzt ist, in die in Petroläther beinahe unlöslichen Tetrabromide überführen, von denen die weniger bromirten und leicht löslichen Derivate des Aethylbenzols leicht getrennt werden können.

Ein technisch durchführbares Verfahren zur Trennung der drei Xylole hat A. Renter[3]) angegeben. Schwefelsäure mit einem Gehalte von mehr als 80 Proc. H_2SO_4 wirkt noch auf Metaxylol ein, auf Para- und Orthoxylol hört dagegen die Einwirkung bei einer Verdünnung von etwa 84 Proc. auf. Gewöhnliche Schwefelsäure (93 bis 95 Proc.) muß also so lange auf Metaxylol einwirken, bis sich im Reactionsgemisch das Verhältniß von freier Schwefel-

---

[1]) „Paraffine" werden doch wohl nicht durch Schwefelsäure, am wenigsten solche von 1,803 specif. Gew., gelöst; es sollen wohl „ungesättigte Kohlenwasserstoffe" sein. G. L. — [2]) Compt. rend. 1892, 114, 1110; Chem.-Ztg. 1892, Rep., S. 195. — [3]) Chem.-Ztg. 1889, S. 830 u. 850.

säure zum Wasser auf 80 : 20 stellt. Bei Para- und Orthoxylol hört die Wirkung schon bei dem Verhältniß 84 : 16 auf, welches eintritt, sobald z. B. 202 g Schwefelsäure (93 Proc.) 100 g Metaxylol gelöst, oder 233 g derselben Säure 100 g Para- oder Orthoxylol gelöst haben. Daraus folgt, daß man einer mit Metaxylol gesättigten Schwefelsäure etwa ein Sechstel ihres ursprünglichen Gewichtes an neuer Säure zusetzen kann, ohne sie für Para- und Orthoxylol aufnahmefähig zu machen.

Das Rohxylol des Handels enthält meist über 60 Proc. Metaxylol; es ist darauf zu achten, daß das Product nicht unter 136° zu sieden beginnt, weil sonst sein Gehalt an Toluol später das Para- und Orthoxylol verunreinigt. Zweckmäßig wählt man das Product so, daß es bei 136° C. zu sieden anfängt und bis 145° C. etwa 90 Proc. übergehen läßt. Vor der Trennung wird dasselbe wiederholt mit kleinen Mengen Schwefelsäure gewaschen, bis sich dieselbe nur noch wenig färbt. Der ganze Proceß wird in gußeisernen Kesseln mit Rührwerk bei einer Temperatur von 80° C. ausgeführt, unter welchen Bedingungen Schwefelsäure, in unzureichender Menge zugesetzt, nur das Metaxylol angreift.

Metaxylol. Aus den einleitenden Erörterungen folgt, daß man im Stande ist, dem gewöhnlichen Rohxylol in einer Operation das gesammte Metaxylol mit einer, in einem einfachen Vorversuche bestimmten Menge Schwefelsäure als Sulfosäure zu entziehen. Von einer vollständigen Entfernung des Metaxylols hängt später auch das Gelingen der Reindarstellung von Orthoxylol ab. In eine, am besten calibrirte, Flasche bringt man 1 kg gewaschenes Rohxylol und giebt nach und nach, während man dieselbe mehrere Stunden energisch schütteln läßt, die nach obigen Daten berechnete Menge Schwefelsäure zu, welche ausreicht, 60 Proc. Metaxylol zu lösen. Nach längerem Absitzen wird man kaum finden, daß zu wenig in Lösung gegangen ist, d. h. (intensives Schütteln vorausgesetzt), daß keine 60 Proc. Metaxylol vorhanden sind. War die Lösung normal, so wird ein fernerer Zusatz von einem Sechstel der angewandten Schwefelsäure meistens noch einige Procent weiter in Lösung bringen. Erhöht sich dadurch die Kohlenwasserstoffabnahme um nahe 10 Proc., dann ist natürlich der Schwefelsäurezusatz nochmals zu wiederholen. Jedenfalls empfiehlt sich die controlirende Prüfung der festgestellten Schwefelsäuremenge in einem erneuerten Versuche.

Ein Drittel der auf diese Weise bestimmten Säuremenge setzt man dem Rohxylol in einem geeigneten Rührwerke zu und läßt den Rest und etwa ein überschüssiges Sechstel Säure nach einiger Zeit zufließen. Der Zufluß ist so zu reguliren, daß die Reactionstemperatur 80° nicht wesentlich überschreitet. Unter diesen Bedingungen geht das gesammte Metaxylol und zwar ausschließlich als 1.3.4 Metaxylolsulfosäure in Lösung. Die Säure läßt man nach längerem Absitzen ab. Dieselbe enthält noch, physikalisch gelöst, 2 bis 3 Proc. Kohlenwasserstoffe, welche sich beim Verdünnen größtentheils abscheiden und aus Paraffinen und polymerisirten Terpenen bestehen.

Das Säuregemisch wird durch Wasserzusatz auf das specif. Gewicht 1,4 gebracht. Eine erhebliche, über 100° steigende Temperaturerhöhung ist dabei

von directem Vortheile. Es wird dadurch ein zu frühes Krystallisiren der Sulfosäure vermieden und die physikalisch gelösten Kohlenwasserstoffe können sich an der Oberfläche abscheiden. Gleichzeitig zersetzt sich dabei die Hauptmenge der, wenn auch nur in geringer Quantität vorkommenden, Sulfosäuren von den Olefinen des Rohxylols. Die Sulfosäuren der Xylole zersetzen sich erst spurenweise bei 150°.

Beim langsamen Abkühlen erstarrt die ganze Masse zu einem festen Kuchen von meistens sehr derb ausgebildeten Krystallen der α-Metaxylolsulfosäure. Die aus diesem Krystallbrei durch die Centrifuge erhaltene Mutterlauge trennt sich in zwei Schichten, eine untere, fast reine Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,57 bis 1,6 enthaltend und darüber zunächst meistens flüssig bleibende Sulfosäure. Daraus erhält man durch Erhitzen zum Zerstören der noch vorhandenen Olefin-Sulfosäure und nachheriges geeignetes Versetzen mit Schwefelsäure wiederholt Krystallisationen von α-Metaxylolsulfosäure. Wesentliche Mengen von Ortho- und Paraxylol oder eine zweite Metaxylolsulfosäure hat Reuter darin nicht nachweisen können.

Will man aus der Sulfosäure den reinen Kohlenwasserstoff regeneriren, so kannn man dieselbe mit Wasser im Druckkessel bei 220° glatt quantitativ zerlegen, doch ist beim Metaxylol, im Gegensatze zu Para- und Orthoxylol, auch die vorsichtig geleitete trockene Destillation des Ammonsalzes möglich. Dasselbe wird vorher etwas mit Schwefelsäure angesäuert und liefert dann immerhin bessere Ausbeuten, als die trockene Destillation der freien Säure, und zwar für Metaxylol ohne andere Nebenzersetzung als theilweise Kohlung. Die Ausbeute durch das Ammonsalz hindurch betrug für Metaxylol, je nach Verlauf der Destillation, 80 bis 90 Proc.

Paraxylol. Der von der Metaxylolsulfosäure getrennte Kohlenwasserstoffrest wird in demselben Rührwerke auf einmal mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Die Temperaturerhöhung ist event. durch indirecten Dampf zu unterstützen und einige Zeit auf 80° zu halten. Es geht dann alles bis auf etwa 5 bis 10 Proc. in Lösung. Das abgelassene Säuregemisch wird wieder wie beim Metaxylol verdünnt und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Die Masse theilt sich jetzt sofort wieder in zwei Schichten, und zwar ist die sich jetzt unten abscheidende Schwefelsäureschicht, dem Säureüberschusse entsprechend, erheblich größer wie beim Metaxylol, enthält aber auch jetzt keine nennenswerthen Mengen Kohlenwasserstoff gelöst. Die obere Säureschicht gesteht zu einem Brei von Nadeln der Paraxylolsulfosäure in der zunächst flüssig bleibenden Orthoxylolsulfosäure.

Die Paraverbindung krystallisirt vollständig aus und kann auf einer scharf laufenden Centrifuge gleich so rein erhalten werden, daß der daraus isolirte Kohlenwasserstoff bei 5 bis 7° schmilzt. Da die Sulfosäure zerfließlich ist, so ist besonders für die spätere Reindarstellung von Orthoxylol auf schnelle und gründliche Trennung dieser Krystalle Gewicht zu legen.

Toluolsulfosäure verhält sich wie die Paraxylolsulfosäure, ist äußerlich schwer davon zu unterscheiden und verunreinigt bei erheblichem Toluolgehalte des Rohxylols hier die Paraxylolsulfosäure.

Legt man Werth auf größere Reinheit des Paraxylols, so ist die trocken geschleuderte Sulfosäure in Wasser zu lösen und durch Schwefelsäurezusatz umzukrystallisiren. Die Baryumsalze haben Reuter trotz ihrer scheinbar günstigen Löslichkeitsverhältnisse bei den Xyloltrennungen nicht besonders gute Dienste geleistet. Für die absolute Reindarstellung des Paraxylols benutzt man am besten von der Sulfosäure, durch das Calciumsalz hindurch, das sehr schön krystallisirende Natriumsalz.

Für die Isolirung des Paraxylols aus der Sulfosäure ist man auf Zerlegung im Druckkessel mit Wasser — das Natriumsalz ist natürlich anzusäuern — angewiesen. Die Zerlegung erfolgt dann quantitativ. Eine trockene Destillation der Säure oder des angesäuerten Ammonsalzes ist hier unzulässig, man erhält dabei neben Kohle und schwefelhaltigen Producten kaum 20 Proc. der theoretischen Ausbeute an Paraxylol.

Orthoxylol. Die Mutterlaugen von der Paraxylolsulfosäure enthalten freilich das gesammte Orthoxylol, geben aber, einfach zerlegt, keinen Kohlenwasserstoff von genügender Reinheit. Man kalkt dieselben am besten aus und stellt das Natronsalz her, welches beim Orthoxylol ganz besonders leicht schön krystallisirt zu erhalten ist. Man braucht die ersten Krystallisationen kaum umzukrystallisiren, um nach der Zerlegung sofort einen constant zwischen 143 bis 145° siedenden reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Bei Zerlegungsversuchen verhält sich das Natronsalz wie die Paraverbindung. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure verläuft die Zersetzung im Druckkessel quantitativ.

Hat man durch Schwefelsäure das Metaxylol aus dem Gemische herausgenommen, so dürfte sich, falls größere Mengen in Frage kommen, der Versuch lohnen, mit einer guten Colonne die beiden Kohlenwasserstoffe von 7° Siedepunkt-Differenz direct zu fractioniren. Dieselben dürften für die meisten Zwecke genügend rein erhalten werden.

Ein ähnliches, nur durch die Anwendung von Druckgefäßen zur Herstellung der Sulfosäuren umständlicheres Verfahren zur Trennung der drei Xylole unter sich und von Aethylbenzol empfiehlt auch Crafts[1]), auf dessen Abhandlung verwiesen werden muß.

E. Börnstein und S. Kleemann[2]) führen die Trennung der isomeren Xylole durch die Xylidine durch. Sie leiten gasförmige, schweflige Säure in das Xylidingemisch ein, welche mit dem Ortho- und Metaxylidin krystallinische Verbindungen eingeht, während das Paraxylidin flüssig bleibt und auf bekannte Weise von den ausgeschiedenen festen Verbindungen getrennt werden kann. Das ausgeschiedene Gemisch der Doppelverbindungen von schwefliger Säure mit Ortho- und Metaxylidin wird in entsprechende Salze (z. B. die Chlorhydrate) übergeführt; aus der Lösung krystallisirt das Metaxylidinsalz aus, während das Orthosalz in Lösung bleibt.

---

[1]) Compt. rend. 1892, 114, 1110; Chem.-Ztg. 1892, Rep., S. 195. — [2]) D. R.-P. Nr. 56322, 1890; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, Ref., S. 486.

Das Verfahren ist wohl mehr für die Zwecke der Anilinfarbenfabriken geeignet, welche die Xylole doch fast ausschließlich in Form ihrer Amidoderivate verwenden.

Beinahe reines Metaxylol kann nach Dr. Häussermann (Priv.-Mitth.) auf folgendem einfachen Wege gemacht werden. Gewöhnliches Xylol, welches nur wenig Orthoxylol enthält, wird zuerst mit 5 Proc. seines Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, um die Schwefelverbindungen zu entfernen und dann durch mehrstündiges Schütteln mit seinem gleichen Gewichte Schwefelsäure von 1,84 in Sulfosäuren umgewandelt. Die saure Lösung wird von dem ungelösten Theile getrennt und dann nach dem Armstrong'schen Verfahren mit einem Dampfstrome behandelt, um die Sulfosäuren zu zersetzen. Das jetzt übergehende Metaxylol braucht nur noch von Säure befreit zu werden, um sofort für Metaxylidin aufgearbeitet werden zu können. Alle diese Operationen lassen sich ohne Schwierigkeit im fabrikmäßigen Maßstabe ausführen.

Handelssorten des Benzols und der Naphta.

Im englischen Handel unterscheidet man folgende Endproducte aus dem leichten Theeröle, welchen wir zugleich die Resultate der Fractionirung (nach eigenen Analysen der von Lunge gewonnenen Producte) in Volumprocenten beigeben:

Bezeichnung der Handelsproducte	Siedepunkt[1])	88°	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
90proc. Benzol . .	82°	30	65	90	—	—	—	—	—	—	—
50proc. Benzol . .	88°	—	13	54	74	90	—	—	—	—	—
Toluol :	100°	—	—	—	56	90	—	—	—	—	—
Carburirungsnaphta	108°	—	—	—	1	35	71	84	97	—	—
Auflösungsnaphta .	110°	—	—	—	—	17	57	71	90	—	—
Brennnaphta . . .	138°	—	—	—	—	—	—	—	30	71,5	89

Nach Häussermann[2]) ergeben 100 Thle. bei folgenden Temperaturen:

	85°	90°	95°	100°	105°	115°	120°	135°	140°	145°	150°	170°	180°
90 procentiges Benzol	20	72	84	90	95	98	—	—	—	—	—	—	—
50 procentiges Benzol	0	5	30	50	64	81	94	—	—	—	—	—	—
Auflösungsnaphta („Fleckenwasser")	—	—	—	—	—	—	—	6	48	72	85	92	95

[1]) Thermometer eben in die Flüssigkeit untertauchend, also nicht correct im wissenschaftlichen Sinne. — [2]) Industrie der Theerfarbstoffe, S. 13 u. 14.

Nach anderweitigen Angaben aus der Praxis sollen die verschiedenen Producte die daneben stehende Procentigkeit bei verschiedenen Temperatüren geben:

	Ergiebt bei				Specif. Gewicht bei 15°
	100° Proc.	120° Proc.	130° Proc.	160° Proc.	
90procentiges Benzol	90	—	—	—	0,885
50 „ „	50	90	—	—	0,880
30 „ „	30	90	—	—	0,875
Solvent naphta (Auflösungsnaphta) . .	—	—	20	90	0,875
Burning naphta (Brennnaphta)	—	—	—	30	0,885

Hohenhausen giebt an für:

90procentiges Benzol Specif. Gew. 0,882	50procentiges Benzol Specif. Gew. 0,878	30procentiges Benzol Specif. Gew. 0,875
Bei 83° . . . 5 Proc.	Bei 94° . . . 10 Proc.	Bei 97° . . . 12 Proc.
„ 85° . . . 22 „	„ 95° . . . 18 „	„ 98° . . . 21 „
„ 88° . . . 62 „	„ 98° . . . 40 „	„ 100° . . . 30 „
„ 90° . . . 74 „	„ 100° . . . 50 „	„ 105° . . . 55 „
„ 92° . . . 81 „	„ 105° . . . 68 „	„ 110° . . . 73 „
„ 95° . . . 87 „	„ 110° . . . 79 „	„ 115° . . . 84 „
„ 100° . . . 90 „	„ 115° . . . 85 „	„ 120° . . . 90 „
„ 105° . . . 94 „	„ 120° . . . 90 „	
„ 110° . . . 98 „		

Schultz giebt an für:

	85°	90°	95°	100°	105°	110°	115°	120°
90procentiges Benzol	25	70	83	90	94	97	98	99
50 „ „	0	4	26	50	62	71	82	90
30 „ „	0	2	12	30	42	70	82	90

Davis[1]) giebt als Zusammensetzung von 90- und 50proc. Benzol:

	90proc. Benzol	50proc. Benzol
Reines Benzol	75	50
„ Toluol	24	40
„ Xylol	1	10

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 648.

Bezüglich der Ausbeute an reinen Kohlenwasserstoffen führt Schultz folgende mit einer Rectificationscolonne erhaltenen Resultate an:

	Aus 50proc. Benzol	Aus 90proc. Benzol
Vorlauf bis 81° . . .	5 bis 10	10 bis 17
Reines Benzol . . .	30 „ 40	65 „ 75
Benzol für Roth . . .	5	10
Reines Toluol . . .	35 bis 40	2 bis 4
Xylole	5 „ 8	

Nach Häussermann (Priv.-Mitth.) kann man mit dem Savalle-Apparat auf 70 Proc. reines Benzol aus 90procentigem Benzol des Handels, und auf 45 bis 48 Proc. reines Benzol aus 50procentigem Benzol rechnen.

Man vergleiche auch Coupier's Angaben, S. 639.

Allen[1]) giebt folgende Tabelle über die Resultate, welche man erhält, wenn man 100 ccm Benzol ꝛc. nach der gewöhnlichen englischen Methode destillirt und nach Uebergehen von je 10 ccm das Thermometer beobachtet:

	Sehr guter Vorlauf	Gutes 90proc. Benzol	Schottisches 90procentiges Benzol	50procentiges Benzol	30procentiges Benzol	Auflösungsnaphta	Mischung von 70 Proc. reinem Benzol mit 30 Proc. reinem Toluol
	Specifisches Gewicht						
	—	0,882	0,873	0,880	0,875	0,877	0,880
Der erste Tropfen kommt bei	—	82°	—	—	—	—	85,4°
10 Proc. kommen bei . . .	96°	83¼°	84½°	94°	97°	128½°	86,6
20 „ „ „ . . .	99½	84½	85	95	98	130	87,2
30 „ „ „ . . .	102	85	85¾	96½	99½	132½	87,8
40 „ „ „ . . .	107	85¾	86½	98	101	135	88,8
50 „ „ „ . . .	111	86¾	87¾	100	104	137	89,8
60 „ „ „ . . .	119	88	89	102½	106	140	91,4
70 „ „ „ . . .	128	89¾	91½	106	109½	143½	93,2
80 „ „ „ . . .	145	92½	94¾	110½	113½	148½	96,2
90 „ „ „ . . .	170	—	—	120	120	156	102,6
92 „ „ „ . . .	—	100	100	—	—	—	—
95 „ „ „ . . .	—	—	—	—	—	—	107,0

Nach demselben soll gutes 90procentiges Benzol enthalten: 70 Proc. Benzol, 24 Proc. Toluol, eine Spur Xylol und 4 bis 6 Proc. Schwefelkohlenstoff, Acetylen (?) und leichte Kohlenwasserstoffe. Es soll farblos und nicht opalisirend sein. Das specifische Gewicht englischer Benzole schwankt zwischen 0,880 und 0,888 bei 15,5°, doch ist dieses Kennzeichen nicht ganz zuverlässig, da durch zufällige Ausgleichung der Beimischungen des schwereren Schwefel-

[1]) Commercial Organic Analysis II, p. 87.

kohlenstoffs und der leichteren Grenzkohlenwasserstoffe ꝛc. ein dem richtigen nahe kommendes specifisches Gewicht entstehen kann. Schottische 90 procentige Benzole enthalten wenig Schwefelkohlenstoff, aber viel leichte Kohlenwasserstoffe, und zeigen daher oft nur 0,871 specif. Gewicht. Das oben „50procentig" genannte Benzol nennt Allen „50/90 procentiges", weil es bis 100° 50 Proc., bis 120° 90 Proc. abgeben soll. Es enthält fast gar keinen Schwefelkohlenstoff und leichte Kohlenwasserstoffe, aber mehr Toluol und Xylol als 90procentiges Benzol; sein specifisches Gewicht ist etwa 0,880. Von 30procentigem Benzol sollen 30 Proc. bis 110° und 90 Proc. bis 120° übergehen; es besteht hauptsächlich aus Toluol und Xylol. Auflösungsnaphta soll 8 bis 30 Proc. bis 130° und 90 Proc. bis 160° abgeben. Nach Allen bestände sie hauptsächlich aus Toluol und Xylol, mit merklichen Mengen von Cumol und noch höheren Homologen und einigen Procenten Naphtalin. Dies kann jedoch nach den Siedepunkten kaum richtig sein; Toluol ist nur noch sehr wenig darin, dagegen sehr viel von Trimethylbenzolen und wohl auch von den von K. E. Schulze nachgewiesenen Tetramethylbenzolen (vergl. S. 167 ff.). Naphtalin sollte so gut wie ganz fehlen (S. 637).

Hohenhausen giebt als gewöhnliche specifische Gewichte für englisches 30procentiges Benzol: 0,875 bei 15°; für 50procentiges Benzol: 0,878; für 90procentiges Benzol: 0,882. Wenn das specifische Gewicht unter 0,875 ist, so muß man die Anwesenheit von Paraffinen oder nicht nitrificirbaren Kohlenwasserstoffen vermuthen. Das meiste schottische Benzol ist leichter, durchschnittlich = 0,870, und hat 7 bis 8 Proc. Paraffine; manchmal kommt es auf 0,860 (Trewby).

Nach Chateau[1]) unterscheidet man (in Frankreich 1864) drei Classen von Benzolen:

a) Sehr leichtes Benzol, zwischen 80 und 100° siedend. 2 bis 3 ccm davon, mit 5 bis 6 ccm concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, färben diese in der Kälte ohne Schütteln gelb; beim Schütteln sofort orange, später roth; das Benzol selbst bleibt farblos. Beim Erwärmen färbt sich die Säure weit dunkler und das Benzol färbt sich erst gelb, dann orangeroth. Setzt man zu dem warmen Gemisch das zehnfache Volum Wasser unter Umschütteln, so erhält man eine schmutzig-rosenrothe Flüssigkeit. Beim Ruhigstehen scheidet sich eine etwas trübe und schmutzig-gelbe Flüssigkeit ab.

b) Leichtes Benzol, zwischen 100 und 120° destillirend. In der Kälte gelbe Färbung der Säure, welche beim Schütteln in Orangegelb, dann in Dunkelroth übergeht. Das Benzol bleibt farblos. In der Wärme färbt sich die Säure dunkler und das Benzol färbt sich anfänglich goldgelb, dann orangeroth. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine grüngelbe Flüssigkeit ab; das in der Ruhe sich abscheidende Benzol ist von ähnlicher, aber hellerer Färbung.

c) Schweres Benzol, zwischen 120 und 140° destillirend. In der Kälte grüne Färbung der Säure, die beim Schütteln ins Blutrothe übergeht.

[1]) Bull. Soc. ind. de Mulhouse 1864, p. 97.

Das Benzol bleibt farblos. Beim Erwärmen färbt sich die Säure dunkler und das Benzol gelb, dann orangegelb, endlich dunkelroth wie die Säure. Auf Zusatz von Wasser erhält man eine schmutzig-graugrüne Flüssigkeit; die nach dem Stehenlassen obenauf schwimmende Flüssigkeit ist gelb.

Chateau's Unterscheidung leidet schon von vornherein an dem Fehler, daß die gewöhnlichen Handelsbenzole sich nicht in solche trennen lassen, welche zwischen 80 bis 100°, 100 bis 120° und 120 bis 140° übergehen, sondern daß z. B. die nach dem zwischen 80 und 100° siedenden Benzol folgende Sorte ebenfalls eine, und zwar eine recht beträchtliche Menge von 100° übergehenden Bestandtheilen enthält. Das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure hängt natürlich ausschließlich von dem Grade der Reinigung und nicht von der Natur der Kohlenwasserstoffe ab.

Bei Contracten mit England stellen deutsche Kunden zuweilen folgende Bedingungen für käufliches Benzol: 1) Wenn man 1 ccm desselben mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure durchschüttelt und einige Stunden stehen läßt, soll nur eine sehr schwache, höchstens blaß-strohgelbe Färbung auftreten. 2) Man schüttelt 10 ccm Benzol in einer Flasche mit Glasstopfen mit kleinen Mengen von gesättigtem Bromwasser, bis eine gelbliche, nach einigen Minuten noch bleibende Färbung eingetreten ist. Hierzu sollen nicht über 0,5 ccm Bromwasser verbraucht werden. Diese Probe ist jedoch nicht ganz genügend, wie wir später sehen werden. (Vergl. Häussermann, S. 665.)

Für reines Toluol des Handels gelten, nach freundlicher Mittheilung von Dr. Häussermann, folgende Erfordernisse. Es soll innerhalb 1° überdestilliren. Mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt, darf keine Färbung auftreten. Wenn man 10 ccm Salpetersäure von 1,44 mit 90 ccm des Toluols in einem hohen, mit Glasstopfen versehenen Cylinder einige Minuten heftig schüttelt, so darf sich die Salpetersäure nur roth färben, muß aber völlig klar und durchsichtig bleiben, nicht grünlichschwarz und dick werden. Manche sonst in diesen Beziehungen gut befundene Toluole enthalten noch bis 0,5 Proc. nicht nitrirbare Kohlenwasserstoffe, was im Großen lästig fällt. Man muß daher die weiter unten zu beschreibende Nitrirungsprobe vornehmen, darf aber hierzu nicht weniger als 1 kg Toluol nehmen.

Die Unterscheidung von Steinkohlentheer-Benzol oder-Naphta von den leichten Oelen aus Rohpetroleum, Braunkohle, Schiefer ꝛc., welche man ebenfalls häufig als Benzin, Naphta u. dgl. bezeichnet, und welche außerdem als Verfälschungen der ersteren vorkommen können, ist keine schwere Aufgabe. Der Geruch gestattet es augenblicklich, beide Arten von Producten zu unterscheiden, wenn sie unvermischt sind; aber in Gemischen überwiegt der Geruch der Steinkohlennaphta so sehr, daß man selbst einen bedeutenden Zusatz von Petroleumnaphta (wie wir die oben genannten Körper der Einfachheit wegen zusammenfassen wollen) übersehen könnte. Um so unzweideutiger spricht das specifische Gewicht, welches bei Benzolen, Auflösungsnaphta ꝛc. aus Gastheer stets über 0,870 bei 15° beträgt, aber bei Petroleumnaphta unter oder sehr wenig über 0,700 bleibt. Doch ist es ein Nachtheil,

daß Schwefelkohlenstoff das specifische Gewicht des Benzols steigert, und somit die Verminderung desselben durch Petroleumkohlenwasserstoffe theilweise compensiren kann. Eine sehr bestimmte Reaction ist die mit concentrirter Salpetersäure, welche die Oele aus Steinkohlentheer, als aromatische Kohlenwasserstoffe, sofort nitrirt, dagegen diejenigen aus Petroleum ꝛc. wenig angreift.

Von Nutzen ist folgende bestimmte Charakteristik beider Arten von Producten, welche A. Allen[1]) gegeben hat.

A) Leichtes Petroleumöl (Benzin, Benzolin, Essenz, Ligroin, Neolin ꝛc.).

1. Besteht aus Heptan, C_7H_{16}, und dessen Homologen (auch aus Olefinen). Heptan enthält 84 Proc. Kohlenstoff.
2. Beginnt bei 54 bis 60° C. zu sieden.
3. Specifisches Gewicht bei 15,5° C. ungefähr 0,69 bis 0,72.
4. Riecht nach Petroleum.
5. Löst Jod mit himbeerrother Farbe.
6. Selbst längere Zeit mit Steinkohlentheerpech in Berührung, löst es davon nur äußerst wenig und zeigt sich kaum gefärbt.
7. In der Kälte mit einem Drittel seines Volums geschmolzener Krystalle von reiner Carbolsäure geschüttelt, läßt es letztere ungelöst, als eine unter dem Oele getrennt bleibende Schicht.
8. Erfordert zur völligen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. absoluten Alkohol oder 4 bis 5 Vol. mit Holzgeist denaturirten Spiritus von 0,828 specif. Gew.
9. Mit 4 Vol. Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. erwärmt, färbt es die Säure braun; das Oel jedoch ist nur wenig angegriffen und bildet eine Schicht über der Säure.

B) Steinkohlentheer-Naphta oder Benzol.

1. Besteht aus Benzol (C_6H_6) und seinen Homologen. Benzol enthält 92,3 Proc. Kohlenstoff.
2. Beginnt bei 80° zu sieden. (Dies trifft nicht immer zu, selbst bei ganz unverfälschten Producten aus Steinkohlentheer.)
3. Specifisches Gewicht ungefähr 0,88.
4. Riecht nach Steinkohlentheerölen.
5. Löst Jod mit violettrother Farbe, ähnlich einer wässerigen Chamäleonlösung.
6. Löst Kohlentheerpech mit Leichtigkeit und mit tiefbrauner Farbe.
7. Mischt sich mit reiner Carbolsäure in allen Verhältnissen.
8. Mischt sich mit absolutem Alkohol in allen Verhältnissen. Bildet mit einem gleichen Volum von holzgeisthaltigem Spiritus von 0,828 specif. Gewicht eine homogene Flüssigkeit.

---

[1]) Chem. News 40, 101.

9. Ist völlig mischbar mit Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht unter starker Erwärmung, mit dunkelbrauner Farbe. Ein Theil des gebildeten Nitrobenzols kann sich beim Erkalten als besondere Schicht abscheiden.

Die letztere Reaction eignet sich auch zur (annähernden) quantitativen Trennung beider Arten von Oelen. Man behandelt das zu untersuchende Product in einem Kolben mit Rückflußkühler (s. Fig. 187 a. f. S.) mit Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht. Wenn die Reaction beinahe beendet ist, gießt man das Ganze in eine enge, graduirte Röhre und liest das Volum der oben schwimmenden Schicht von unverändertem Oele als Petroleumnaphta ab. Bei Vorhandensein einer bedeutenden Menge von Benzol kann das gebildete Nitrobenzol nicht völlig in der Säure gelöst bleiben, sondern bildet eine besondere Schicht von tiefbrauner Farbe unter dem Petroleumöle. Bei Anwesenheit von Salpetersäure sind Nitrobenzol und leichtes Petroleumöl mischbar; aber beim Schütteln mit starker Salpetersäure löst diese das erstere; doch kann dann ein Theil des Nitrobenzols als eigene Schicht unter dem Petroleumöle zurückbleiben.

Zur Unterscheidung des Benzols vom Petrolbenzin ist nach Gawalowski[1]) auch das Verhalten zu Pikrinsäure sehr geeignet. Diese löst sich leicht in Benzol mit dunkelgelber Farbe, ist dagegen beinahe unlöslich in Petrolbenzin. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Pikrinsäure in Benzol mit dem gleichen Volum Petrolbenzin, so fällt die Säure in krystallisirter Form aus.

Holde[2]) benutzt zum Nachweise von Benzolkohlenwasserstoffen in Petrolbenzin Theerpech, welchem durch hochsiedendes Petroldestillat die in diesem löslichen Stoffe möglichst vollständig entzogen sind. Die Proben werden angestellt, indem man eine kleine Messerspitze voll des gewaschenen Theerpechs auf ein Filterchen bringt und mit etwa 5 ccm des zu prüfenden Benzins übergießt. Man kann die Gegenwart von Benzol im gewöhnlichen Petrolbenzin von 0,70 specif. Gew. und solchem von 0,64 bis zu einem Gehalte von 5 bis 10 Proc. an der Gelbfärbung durch gelöstes Steinkohlentheerpech erkennen. In bis 35° siedendem Benzin zeigte erst ein Zusatz von 10 Proc. Benzol deutliche Gelbfärbung. Aus der Intensität der Färbung kann man durch Vergleichsproben den annähernden Zusatz an Benzol erkennen. Andererseits kann man auch aus der Färbung eines Benzols durch Theerpech auf dessen Gehalt an Petrolbenzin schließen.

Quantitativ lassen sich beide Kohlenwasserstoffgemische nach Henriques[3]) mit hinreichender Genauigkeit durch 5 Proc. Anhydrid enthaltende Schwefelsäure, welche die aromatischen Kohlenwasserstoffe auflöst, trennen und bestimmen.

Selbst wenn eine betrügerische Beimischung von Petroleumäther ꝛc. gar nicht in Frage kommt, sollte die Nitrirungsprobe gemacht werden, da im

[1]) Chem. Centralbl. 1897, 1, 1038; Jahrb. d. Chem. 1897, S. 394. — [2]) Wagn.-Fischer's Jahresber. 1895, S. 554. — [3]) Chem.-Ztg. 1895, S. 958.

Steinkohlentheer stets mehr oder weniger nicht nitrirbare Kohlenwasserstoffe vorkommen, namentlich in Folge der Beimischung von Theer aus Cannelkohle, bituminösen Schiefern ꝛc. Diese Probe giebt eine Idee davon, wie viel Nitrobenzol man im Großen zu erhalten erwarten kann. Man gebe 100 ccm Benzol in einen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt, Fig. 187, mit Tropftrichter *a* und einer langen Röhre *b* (oder einem Rückflußkühler) zur Condensation von sich verflüchtigendem Kohlenwasserstoff. Man macht ferner eine Mischung von 150 g Salpetersäure von 1,4 und 180 bis 200 g Schwefelsäure von 1,84, die man vor dem Gebrauche abkühlen läßt. Man läßt das Säuregemisch tropfenweise durch den Trichter in das Benzol einlaufen, wobei man dieses fortwährend schüttelt. Wenn die Temperatur steigt, so kühlt man durch Wasser äußerlich ab. Wenn alle Säure zugesetzt ist und keine weitere Temperaturerhöhung von selbst eintritt, so erwärmt man den Kolben gelinde eine bis zwei Stunden lang, wobei man das Rohr *b* zweckmäßig durch einen Rückflußkühler ersetzt. Nun läßt man das Ganze abruhen und trennt die untere Säureschicht mittelst eines Scheidetrichters vom rohen Nitrobenzol. Die Säure wird mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt und das sich nach einigen Stunden etwa absondernde Oel dem Nitrobenzol zugesetzt. Dieses wäscht man dreimal mit einem gleichen Volum Wasser, einmal mit sehr verdünnter Natronlauge (durch zu starke Lauge entstehen sehr schwer zu behandelnde Emulsionen) und noch einmal mit Wasser, wobei kein Oel verloren gehen darf. Das Oel kann nun auf sein specifisches Gewicht probirt werden, welches bei reinem Benzol 1,20, bei 50 procentigem 1,19 bei 15° betragen soll; doch ist dies nicht entscheidend, da das Nitrobenzol nicht wasserfrei ist und etwas Benzol der Nitrirung entgangen sein kann. Man destillirt daher die Flüssigkeit aus einem Fractionirkolben, Fig. 164, S. 605, bis die Temperatur 150° erreicht ist und nitrirt nochmals mit einem großen Ueberschusse von Säuregemisch; was jetzt übrig bleibt, kann als nicht nitrirbare Kohlenwasserstoffe angesehen werden.

Fig. 187.

Nach der Theorie ergeben 100 Thle. Benzol 157,6 Thle. Nitrobenzol, und 100 Thle. Toluol 148,9 Thle. Nitrotoluol.

Zur Bestimmung der nicht nitrirbaren Kohlenwasserstoffe ist in manchen Anilinfabriken eine Titrirung der Handelsbenzole mit Brom üblich. Hierzu

bemerkt C. Häussermann[1]), daß diese Methode keinen sicheren Schluß auf die Natur der begleitenden Verunreinigungen gestattet, und leicht Veranlassung zu Irrthümern geben kann. Die Menge des von den Handelsbenzolen absorbirten Broms richtet sich überwiegend nur nach dem Gehalte derselben an Pyridinbasen, Pyrrol, Körpern der Thiophengruppe ꝛc. und dann nach etwaigen Olefinen, so daß ein Benzol, aus welchem diese Unreinigkeiten durch genügende Behandlung mit Schwefelsäure vollkommen entfernt sind, die Eigenschaft, Bromwasser rasch zu entfärben, vollständig verloren hat, obwohl neben den eigentlichen aromatischen noch andere, an sich werthlose, Kohlenwasserstoffe vorhanden sein können. Ein derartiger Kohlenwasserstoff — oder ein Gemenge solcher —, der Bromwasser nur bei längerer Berührung entfärbt, bildet einen häufigen Begleiter des technischen Toluols, wenn dasselbe nicht sehr sorgfältig fractionirt ist, und giebt deshalb gerade die Beurtheilung dieses Handelsproductes auf Grund der Bromreaction unsichere Resultate, indem es frei von Olefinen erscheint, dagegen aber andere, den Werth desselben verringernde Bestandtheile enthalten kann. Die Menge dieses Kohlenwasserstoffes ist immer nur sehr gering, so daß die Isolirung, welche auf seiner Beständigkeit gegenüber concentrirter Salpetersäure resp. Salpeterschwefelsäure beruht, im Kleinen kaum möglich ist. Beim Arbeiten in größerem Maßstabe gelingt es jedoch leicht, ihn aus den nicht nitrirbaren Antheilen des Toluols und der etwas höher siedenden Fractionen abzuscheiden, indem man dieselben mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure behandelt, das der Nitrirung Entgangene mit Wasserdampf übertreibt und die mit übergehenden Oele wieder nitrirt, worauf sich das Nitrirungsgemenge in drei Schichten scheidet, deren oberste den fraglichen Kohlenwasserstoff repräsentirt, der abgehoben und durch Waschen gereinigt wird. Man erhält dann eine wasserhelle Flüssigkeit von 0,728 specif. Gew., die zwischen 119 bis 124° überdestillirt und die nach ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure, von welcher sie nicht gelöst wird, sowie nach ihrer geringen Neigung, Brom aufzunehmen, wahrscheinlich aus Paraffinen (Octan?) besteht. Bei Gegenwart dieser und ähnlicher Körper in dem Handelsbenzol bietet somit das Verhalten desselben gegen Bromwasser nur einen Maßstab für die mehr oder weniger vollkommene vorhergegangene Reinigung desselben mit Schwefelsäure, während sie einen Schluß auf die Menge derartiger, nicht zu den Olefinen zählender Kohlenwasserstoffe, die übrigens in manchen Benzolen nur in geringer Menge vorhanden sind, nicht zuläßt.

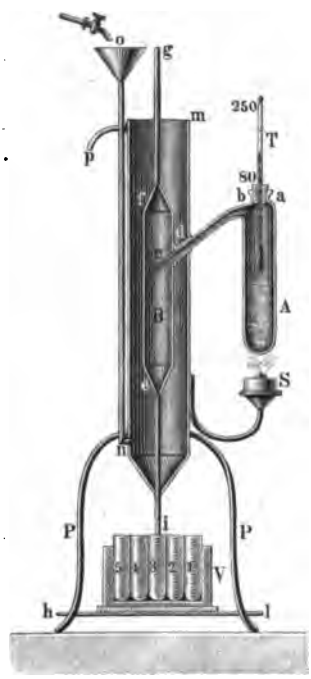
Zur Prüfung der Benzole ꝛc. durch fractionirte Destillation bedient man sich im Laboratorium wohl meist der Retorten oder Fractionirkolben von Glas (Fig. 164, S. 605). Es kommt dabei sehr auf die Stellung des Thermometers an (vergl. S. 604 und 670) und auch sonst können bei ungleich gebauten Apparaten leicht Verschiedenheiten in den Resultaten eintreten. Deshalb und wegen der Zerbrechlichkeit von Glasretorten construirte Regnault auf Veranlassung der französischen Regierung für die Zollbehörden einen Normalapparat[2]), welcher in Fig. 188 (a. f. S.) im Durchschnitt abgebildet ist.

---

[1]) Chem.-Ztg. 1887, S. 803. — [2]) Ann. chim. phys. 68, 409; Dingl. Polyt. Journ. 170, 118.

A ist eine cylindrische Retorte von Kupferblech mit Tubulus *a* und dem gekrümmten Gasrohr *bc*. Letzteres paßt mit Reibung in den seitlichen Tubulus *d* des Kühlers *B*. Dieser besteht aus einem Cylinder von Messingblech *ef*, der oben und unten in engere Metallröhrchen *g* und *i* endigt und wasserdicht in einem weiteren Metallcylinder *mn* befestigt ist. In letzteren tritt ein Wasserstrom durch *o* unten ein und bei *p* wieder oben aus. Er steht auf einem Dreifuß *PP*, in dem eine horizontale Coulisse *hl* befestigt ist. In der letzteren ist ein Träger *V* verschiebbar, welcher fünf unten verschlossene und in Cubikcentimeter getheilte Glasröhren enthält, so daß man jede derselben unter das Auslaufrohr *i* des Kühlers bringen kann. Man beschickt die Retorte mittelst einer Pipette mit 100 ccm der Flüssigkeit, welche nicht viel über ein Drittel der Retorte einnehmen soll. Das Thermometer *T*, welches in dem Tubulus *a* befestigt ist, muß der Art sein, daß sein Gefäß nicht in die Flüssigkeit taucht und der Grad 80° kaum über den Kork hinausreicht. Die Destillation wird durch die Gas- oder Alkoholflamme *S* bewerkstelligt. Die gewöhnlich angenommenen Punkte für das Wechseln der Vorlagen 1 bis 5 sind 100°, 120°, 140°, 160° und 180°, und es ist klar, wie einfach das Wechseln und die Ablesung des Volums jeder Fraction ist. Das Kühlwasser sorgt dafür, daß die Condensation vollständig ist und die Producte auf die Temperatur der Umgebung kommen.

Fig. 188.



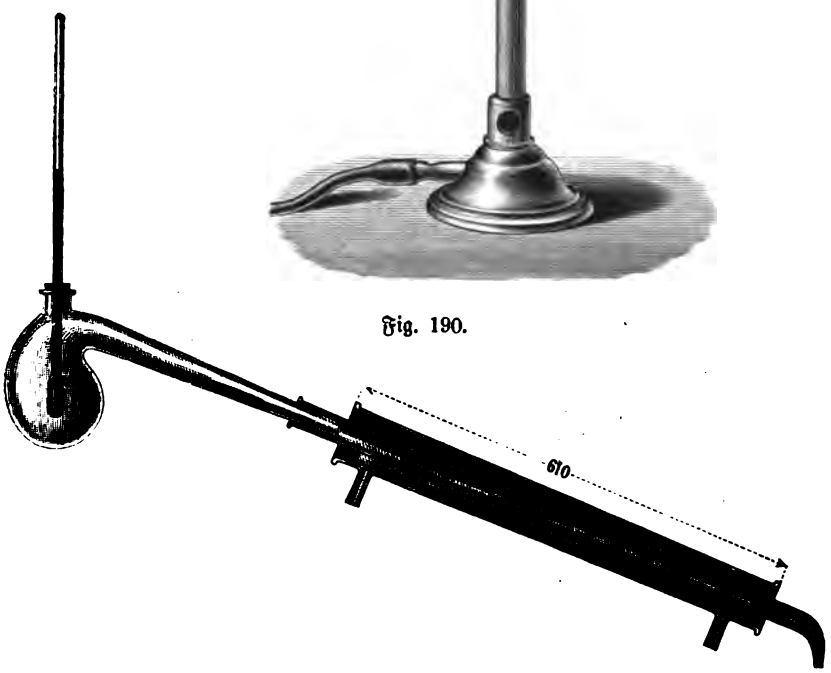
In den Theerproductenfabriken einerseits und den Laboratorien der Abnehmer andererseits wendet man meist Glasretorten zur Prüfung der Benzole an. Hierbei treten häufig bedeutende Meinungsverschiedenheiten zwischen Käufer und Verkäufer ein, wesentlich veranlaßt dadurch, daß in der (hier durchaus maßgebenden) englischen Praxis leider nicht die einzig richtige Stellung des Thermometers mit seinem Gefäße im Niveau des Abzugsrohres (wie es die Fig. 164, S. 605, zeigt) üblich ist, sondern daß man vielmehr das Thermometergefäß mehr oder weniger in die Flüssigkeit versenkt. Weitere Abweichungen treten ein durch die verschiedene Größe der Retorten, Schnelligkeit der Destillation ꝛc. Die folgenden genauen Vorschriften von W. W. Staveley[1]) sollen ein stets gleich bleibendes Resultat hervorbringen, wozu aber freilich gehören würde, daß man sie allseitig als bindend anerkennt, was keineswegs der Fall ist. Man soll 100 ccm der Probe in eine gewöhnliche, 6 Unzen (= circa

[1]) Chem. News 43, 70.

170 ccm) fassende tubulirte Retorte bringen, welche mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, dessen inneres Kühlrohr 25 mm weit und 76 cm lang ist. Das Thermometer wird so eingesetzt, daß sein niedrigster Punkt 9 mm vom Boden der Retorte entfernt ist. Man destillirt mittelst eines Bunsen'schen Brenners mit Rosenaufsatz (Fig. 189) und zwar so, daß das Destillat in einzelnen Tropfen in die 100 ccm-Bürette, welche als Vorlage dient, abläuft. Einen Augenblick, ehe die gewünschte Temperatur erreicht ist, zieht man die Flamme weg, worauf das Thermometer auf den richtigen Punkt steigt, und liest erst ab, wenn nichts mehr aus dem Kühlrohre abtropft. Nach Abkühlung des Retorteninhaltes gießt

Fig. 189.

Fig. 190.



man diesen in die Bürette, und wenn sich jetzt ein Verlust zeigt, so addirt man diesen zu dem Procentgehalte des Destillates. Neue Korke absorbiren Benzol, sind also nicht gut; auch neue Retorten sind nicht gut, außer wenn man einige Körnchen von Ziegelstein hineinwirft. Am besten sind gebrauchte Retorten, welche im Inneren einen ein wenig kohligen Ueberzug haben.

Im Jahre 1886 fand Lunge in den englischen Theerfabriken Retorten von 8 Unzen (= 225 ccm) Inhalt, deren Hals in eine 60 cm lange und

22 mm weite Condensationsröhre mündet, welche von einem Glaskühler umgeben ist, wie es Fig. 190 (a. v. S.) zeigt. Das Thermometer taucht bis 1 cm vom Boden der Retorte ein.

Es ist die gewöhnliche Meinung, daß die, an sich ja sicher irrationelle, englische Prüfungsmethode des Handelsbenzols in den Händen verschiedener Ausführender ganz abweichende Resultate gebe. Allen[1]) dagegen behauptet, daß bei richtiger Ausführung auch in verschiedenen Händen eine Uebereinstimmung bis auf 1 bis $1^1/_2$ Proc. erzielt werden müsse. Da der größte Theil des von den deutschen Farbenfabriken verbrauchten Benzols aus England kommt und nach englischen Contract-Formularen gekauft wird, so geben wir hier Allen's Vorschriften, welche in allem Wesentlichen mit unseren Beobachtungen übereinstimmen, ganz ausführlich wieder, und glauben ebenfalls, daß dabei in der That so genaue Uebereinstimmung erzielt werden kann, wie es überhaupt bei einer solchen Methode möglich ist. Die gegebenen Vorschriften beziehen sich auf 90 procentiges Benzol; bei anderen Qualitäten braucht man nur die im Contracte bestimmten Temperaturen einzusetzen.

Man mißt 100 ccm des Benzols in einem genau getheilten Meßcylinder ab und gießt es in eine tubulirte Retorte, welche 200 ccm faßt. Ein feines (in $^1/_2$ oder besser in $^1/_5$ Grade getheiltes) Thermometer wird in der Tubulatur durch einen Kork so befestigt, daß es vertical hängt, und daß sein Boden 10 mm vom Boden der Retorte entfernt ist. Das Thermometer soll eine Länge von 35 bis 36 cm haben (ein Längenunterschied von 15 cm kann ganz andere Destillationsresultate ergeben); das Quecksilbergefäß soll so klein sein, daß es auch am Schlusse noch ganz eingetaucht bleibt. Die Eintheilung fängt bei 70° an, welcher Punkt ganz deutlich aus dem Korke herausragen muß, und geht bis 130°[2]). — Der Hals der Retorte wird ohne Kork- oder Kautschukverbindung so weit als möglich in das innere Kühlrohr eingesteckt (wie dies in Fig. 190 gezeigt ist), sollte aber nicht zu weit hineinragen und muß nöthigenfalls abgeschnitten werden. Vor dem Gebrauche spült man die Retorte und das Kühlrohr mit ein wenig des zu prüfenden Benzols aus und läßt abtropfen; oder man destillirt ein wenig Benzol darin und gießt den Rückstand sorgfältig aus. Der vorher zum Abmessen verwendete Meßcylinder wird nun, noch feucht, unter das untere Ende des Kühlrohres gestellt, wobei Platz vorhanden sein muß, daß auch die letzten Theile des Destillates frei eintropfen können. Die Retorte wird nun mit der freien Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, der man eine Höhe von 3 cm giebt. Der Brenner soll mit einer mit dem Hahne verbundenen, selbstthätigen Luftregulirung versehen, und mit einem Blechcylinder zur Abhaltung von Luftströmungen umgeben sein[3]). Man regulirt die Destillation so, daß die condensirte Flüssigkeit schnell, aber noch in einzelnen Tropfen, abläuft, also nicht zu langsam tropft oder aber in fortlaufendem Strahle läuft. Das Thermometer wird sorgfältig beobachtet und im Augen-

[1]) Commercial organic analysis, 2. Aufl., II, p. 496. — [2]) Solche Thermometer liefert L. Casella, 147 Holborn Bars, London E. K., aber gewiß auf Bestellung auch jede deutsche Apparatenhandlung. — [3]) Man stellt ihn am besten in ein Blechgefäß, welches bei etwaigem Springen der Retorte das Benzol aufnimmt.

blicke, wo es 85° zeigt, die Flamme ausgelöscht. Da aber das Thermometer stets nachträglich um 0,5 bis 1° steigt, so muß man dieses Steigen für den betreffenden Apparat ein- für allemal feststellen und dann entsprechend verfahren. Wenn z. B. das Nachsteigen 1° beträgt, so löscht man die Lampe bei 84,5° aus; das Thermometer steigt dann auf 85,5° und 85,0° kann mithin als die richtige Ablesung angesehen werden. Man läßt die Flüssigkeit vier bis fünf Minuten lang aus dem Kühlrohre in den Meßcylinder abtropfen, liest das Volum des Destillates ab und notirt es. Dann zündet man die Lampe wieder an und fährt mit der Destillation fort, bis das Thermometer 100° anzeigt (wiederum mit Berücksichtigung des Nachsteigens); das Gas wird wieder ausgelöscht und das Volum des Destillates nach dem Abtropfen abgelesen. Die in der Retorte verbliebene Flüssigkeit wird nach dem Erkalten bis auf den letzten Tropfen in den Meßcylinder gegossen. Hierbei tritt stets ein kleines Deficit gegenüber 100 ccm auf, welches auf Benzol verrechnet wird, obwohl es wohl eigentlich von der Austreibung von Acetylen und anderen Gasen[1]) herstammt. Gesetzt, es betrüge 1 ccm, so setzt man diese Größe allen früheren Ablesungen zu und notirt die corrigirten Ablesungen als „Stärke" des untersuchten Benzols.

Die Schwankungen im Barometerstande werden nach Allen in der Art berücksichtigt, daß man für je 25 mm unter oder über 760 mm am Thermometer 1° abzieht oder zusetzt. (Für hoch liegende Orte, wie Zürich, mit einem mittleren Barometerstande von 725 mm, ist diese Correction ganz unzulässig; hier muß man, wie unten erklärt, reines Benzol zu derselben Zeit destilliren und das Thermometer danach einstellen.)

In einem Briefe an die „Chemical News"[2]) wird ebenfalls darauf aufmerksam gemacht, daß Verschiedenheiten im Barometerstande die Benzolprobe beeinflussen. Keineswegs kann dies aber auch nur entfernt in dem Grade der Fall sein, wie das dort behauptet wird, daß man nämlich für jeden Zehntelzoll (= 2,5 mm) Sinken des Barometers 0,8 Proc. mehr finden soll, als beim Normaldruck. In einem folgenden Briefe[3]) empfiehlt W. Thomson, das Destillirgefäß ganz in ein kupfernes Wasserbad zu versenken, so daß man das bei 100° Uebergehende ohne Rücksicht auf die Gestalt des Gefäßes, den Barometerstand ꝛc. ermitteln könne; dann könne man das Wasser abhebern und den Kupferkasten als ein Luftbad für die höheren Temperaturen benutzen. — Hierbei ist jedoch nicht zu übersehen, daß die Temperatur innerhalb der Retorte um mehrere Grade niedriger als diejenige des Wasser- oder Luftbades bleibt. Man müßte also wenigstens das Wasserbad durch Kochsalz und dergl. auf eine solche Temperatur bringen, daß die Temperatur innerhalb der Retorte auf 100° steigt.

Der „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands" hat im April 1887 einen Preis von 300 Mk. für eine Arbeit ausgesetzt, welche die Siedetemperaturen der Benzolkohlenwasserstoffe bis zu den Xylolen

[1]) Das Deficit dürfte wohl lediglich auf mechanische Verluste durch das wiederholte Umgießen zurückzuführen sein! — [2]) Chem. News 43, 93. — [3]) Ibid. p. 115.

aufwärts, und einer Anzahl von aus diesen zusammengestellten, den Handelsbenzolen angepaßten Gemischen bei verschiedenen, innerhalb 720 bis 780 mm liegenden Barometerständen festlegt, in der Art, daß man stets eine Umrechnung auf den Normalbarometerstand vornehmen kann. G. Kraemer (Chem. Ind. 1887, S. 123) hat diese Forderung näher erläutert.

Lunge hat in einer ausführlichen Abhandlung [1]), gestützt auf Beiträge von vielen der größten Benzolproducenten und Consumenten, gezeigt, welche enorme Unsicherheit allen gewöhnlichen auf fractionirte Destillation gegründeten Untersuchungsmethoden anhängt. Es stellte sich heraus, daß die Resultate beeinflußt werden: durch das Material der Retorte (Glas oder Metall); die Gestalt derselben; das Vorhandensein oder Fehlen eines Dephlegmirungsaufsatzes; die genaue Stellung des Gasabführungsrohres mit Bezug auf das Niveau der Flüssigkeit, seine Weite und die Art, wie es mit dem Halse des Kolbens verbunden ist; die Stellung des Thermometers; die Länge, Weite und Neigung des Kühlrohres; die Schnelligkeit der Destillation; die Art des Ablesens; den Barometerstand. — Gleichförmige Resultate kann man nur durch Ausscheidung der meisten oder aller dieser störenden Einflüsse erhalten, am besten auf folgendem Wege. Das zu untersuchende Muster wird in einem beliebigen Apparate destillirt, um so besser, je rationeller construirt derselbe ist, und unmittelbar vor und nachher wird in demselben Apparate und in gleicher Weise eine gleiche Menge von dem reinsten erhaltbaren Artikel destillirt, den man sich als „Typ" verschafft hat.

Bei einer Fortsetzung dieser Untersuchungen durch eine Commission des genannten Vereins hat sich, wie Bannow [2]) berichtet, wiederum eine außerordentliche Verschiedenheit der Ansichten, und schließlich das Ergebniß herausgestellt, daß verschiedene Körperclassen, wie Alkohole, Phenole, Kohlenwasserstoffe, Basen, sich ziemlich abweichend in Bezug auf ihren Siedepunkt verhalten und daher allgemein gültige Normen für Siedepunktsbestimmungen sehr schwer aufzustellen sind. Bannow selbst bedient sich für die heterogensten Substanzen einer kugelförmigen Blase von 200 ccm Inhalt aus Metall (Platin, Silber, Kupfer) von 0,7 mm Stärke und 73 mm Durchmesser, bestehend aus zwei mit Flanschen zusammengeschraubten und mit einem angefeuchteten oder geölten Pappring gedichteten Hälften. Das Obertheil trägt einen Stutzen von 25 mm Länge und 20 mm Weite. In diesem steckt ein gläsernes Siederohr von 12 bis 14 mm äußerem Durchmesser und 100 mm lang, in der Mitte kugelförmig erweitert, und 10 mm darüber mit einem fast rechtwinkelig ohne Veränderung des Lumens angeschmolzenen Seitenrohr. Die Blase steht auf einer Asbestplatte mit kreisförmigem Ausschnitte von 30 mm Durchmesser, und wird erhitzt durch einen einfachen Bunsenbrenner von 7 mm Oeffnung mit stets blau brennender Flamme. Der Liebig'sche Kühler ist 800 mm lang und so geneigt, daß der Ausfluß sich 100 mm tiefer als der Eingang befindet. Das Thermometer ist dünn im Glase, sein äußerer Durchmesser nicht mehr als der halbe Durchmesser des Siederohres, sein Quecksilber-

[1]) Chem. Ind. 1884, S. 150. — [2]) Chem. Ind. 1886, S. 328.

gefäß in der Mitte der Kugelerweiterung schwebend; es hat eine durch eine Schraube verstellbare Scala. Die Füllung besteht aus 110 ccm, von denen die zuerst übergehenden 3 ccm beseitigt werden. Die Destillation ist so zu leiten, daß in der Minute 5 ccm, also in der Secunde etwa zwei Tropfen übergehen, und fortzusetzen, bis das vorgelegte Meßgefäß bis zur Marke 100 gefüllt ist. Eine Correctur für den Barometerstand ist nicht anzubringen; vielmehr wird das Thermometer jedesmal vor dem Versuche durch den Siedepunkt eines Normaltyps mittelst der verstellbaren Scala eingestellt, in dem Augenblicke, wo von 100 ccm des Typs 60 ccm überdestillirt sind. — Von diesen Punkten wurden die meisten von den übrigen Mitgliedern der Commission gebilligt; doch erklärten sich dieselben sämmtlich, außer Bannow, für gläserne Destillationsgefäße, und gegen die Vernachlässigung der ersten und letzten Destillationsantheile. (Bei Benzolproben wird man wohl stets 100 ccm destilliren und die bei den steigenden Temperaturen übergehenden Antheile messen.)

Mendelejew [1]) hat für die Untersuchung von kaukasischem Petroleum eine specielle Methode eingeschlagen, nämlich die, die aus dem Dephlegmator der ersten Retorte entweichenden Dämpfe vermittelst eines Rohres auf den Boden einer zweiten Retorte, und von dieser durch einen Dephlegmator in ähnlicher Weise durch eine dritte, vierte und fünfte zu leiten. Wenn die Temperatur der letzten Retorte die gewünschte Höhe erreicht hat, so hört man mit der Destillation auf und beginnt dieselbe erst wieder, nachdem der Inhalt der ersten Retorte den Inhalt der übrigen absorbirt hat. Auf diesem Wege bekommt man eine große Anzahl von Fractionen.

Im Anschluß an die erwähnte Preisaufgabe des „Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands" hat A. Lenders [2]) den Einfluß des Barometerstandes auf die Destillation des Benzols, seiner Homologen Toluol und Xylol und den aus diesen zusammengestellten, den Handelsbenzolen 50er und 90er angepaßten Gemischen studirt und seine Resultate in einer umfassenden Arbeit niedergelegt.

Aus der bei den verschiedensten Barometerständen vorgenommenen Destillation ergab sich durch graphische Interpolation für die reinen Producte als Durchschnittsresultat, daß der Temperaturunterschied für jeden Millimeter innerhalb 720 bis 780 mm Barometerstand beträgt für

Benzol	= 0,04286,	abgerundet	0,043° C.
Toluol	= 0,04651,	„	0,047 „
Xylol	= 0,05195,	„	0,052 „

Für Rohbenzol (d. i. 50- und 90 procentige Handelswaare der Theerdestillationen) wurden folgende Resultate erhalten:

1. Zu den bei 100° C., bei einem Barometerstande zwischen 720 und 780 mm erhaltenen Destillationsprocenten, sind, um dieselben auf 760 mm zu reduciren, für jeden Millimeter:

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 371 (aus dem Journ. d. russischen phys.-chem. Ges. 1883 (I), S. 189). — [2]) Chem. Ind. 1889, S. 169.

bei 50 procentigem Benzol = 0,077 Proc.,
bei 90 „ „ = 0,033 „

zu- resp. abzuzählen.

2. Bei einer Destillation zwischen 720 und 780 mm Barometerstand muß man zu 100° C. für jeden Millimeter

bei 50 procentigem Benzol = 0,0461° C.,
bei 90 „ „ = 0,0453 „

zu- resp. abzählen, um die richtige Temperatur zu bekommen, die dem normalen Barometerstande von 760 mm entspricht.

Auf Grund obiger Resultate gestaltet sich die Reduction sehr einfach. Liegt z. B. die Destillation eines 90er Benzols vor, welches bei einem Barometerstande von 721,2 mm (reducirt auf 0° C.) destillirt wurde, und bei 100° C. = 88,8 Proc. Destillat aufweist, und man wollte dasselbe auf 750 mm reduciren, so hätte man folgende kleine Rechnung vorzunehmen: zwischen 760 und 721,2 mm ist eine Differenz von 38,2 mm, dieselbe mit dem oben angegebenen Factor multiplicirt, also 38,8 × 0,033 ergiebt 1,28; es sind somit, um die entsprechenden Procente bei 760 mm zu erhalten, von den 88,8 Proc. 1,28 zu subtrahiren, bleiben mithin 87,5 Proc.

Liegt keine Destillation vor, sondern will man dieselbe erst ausführen, so reducirt man den gerade vorhandenen Barometerstand, bei welchem man destillirt, auf 0° C., berechnet die Differenz zwischen demselben und 760 mm und multiplicirt diese Differenz mit dem obigen, entsprechenden Factor. Angenommen, die Destillation würde bei einem Barometerstande von 730 mm (auf 0° reducirt) ausgeführt, so hätte man, da die Differenz zwischen 730 und 760 mm = 30 beträgt, 30 × 0,0453 = 1,359 zu nehmen. Man hätte also bei Ausführung der Destillation nicht bei 100° abzulesen, sondern bei 101,359°, abgerundet 101,4°, um die einem Barometerstande von 760 mm entsprechenden Procente ablesen zu können.

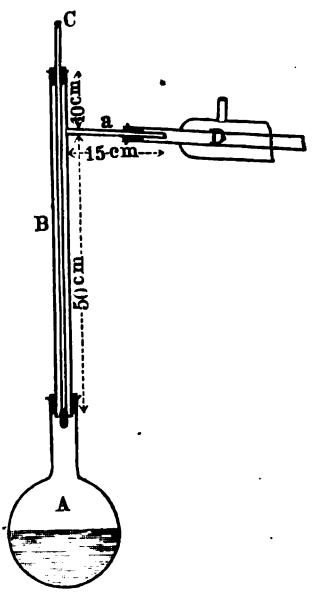
Ein großes Gewicht bei der Ausführung obiger Reduction, wenn dieselbe richtig ausfallen soll, ist auf den Gang der Destillation zu legen. Man hat besonders darauf zu achten, daß von Anfang bis zu Ende der Destillation stets die gleiche Tropfenzahl fällt, und zwar nach wohl allgemeiner Annahme zwei Tropfen pro Secunde. Es ist klar, daß, wenn die Destillation so geleitet wird, daß alle Secunden nur ein Tropfen übergeht, eine viel niedrigere Temperatur erhalten wird, als wenn vier Tropfen pro Secunde übergehen, da im letzteren Falle eine entsprechende Ueberhitzung eintritt. Wenn daher ein Benzolhändler zu seinen Gunsten langsamer destillirt, da dann ja mehr Procente pro Secunde erhalten werden, und der Empfänger, welcher wiederum auf seinen Vortheil sieht, destillirt rasch, so ist trotzdem, wenn auch obige Reduction richtig durchgeführt wird, kein übereinstimmendes Resultat zu erhalten. Von Wichtigkeit ist auch, daß das Benzol auf seinem Wege durch den Kühler wieder genau auf dieselbe Temperatur abgekühlt wird, bei welcher man es in den Siedekolben eingefüllt hat.

Lenders untersuchte auch eingehend den Einfluß des Barometerstandes

auf den Siedepunkt von Gemischen reiner Kohlenwasserstoffe, den Handelsbenzolen angepaßt, bei Temperaturen unter 100°, sowie auf den Siedepunkt der Handelsbenzole (50er und 90er) selbst und fand, daß hier die Verunreinigungen, namentlich der Schwefelkohlenstoff, so störend wirken, daß ein Vergleich nicht zulässig ist. Andererseits entstehen aber auch bei der Behandlung der Handelsbenzole mit concentrirter Schwefelsäure zur Entfernung dieser Verunreinigungen hochsiedende Producte, welche gleichfalls einen Einfluß auf die Destillation auszuüben im Stande sind. Man wird deshalb, trotz der Reinigung, keinen absoluten Anhalt für die Reduction bekommen können.

Anders dagegen verhält es sich mit der Reduction des Punktes, bei welchem die Destillation 100° C. erreicht hat; hier verschwindet der Einfluß der fremden Substanzen, so daß die angeführten Correctionszahlen mit Sicherheit verwendet werden können.

Fig. 191.



S. Forel[1]) hat folgendes Verfahren zur fractionirten Destillation von Handelsbenzolen vorgeschlagen. Man benutzt einen Glaskolben *A* (Fig. 191) von 200 ccm Inhalt; ein Glasrohr *B* von 60 cm Länge und 18 mm innerem Durchmesser ist verbunden durch eine dünne Röhre *a* mit dem Liebig'schen Kühler *D* von 80 cm Länge. Ein Thermometer *C* ist von 0 bis 150° in fünftel Grade eingetheilt und die ganze Länge seiner Quecksilbersäule wird von den Benzoldämpfen umspült. Jede Destillation wird mit 100 ccm in derselben Zeit (16 bis 17 Minuten) und bei einem Barometerstande von 738 mm ausgeführt. Nimmt man auf die Thermometercorrectur keine Rücksicht, so muß man die abgelesene Temperatur auf je 20 Grad Thermometerscala, welche außerhalb des Dampfes liegt, um 1 Grad erhöhen. Das Thermometer zeigt beim Drucke von 738 mm 99,2° für Wasserdampf; Benzol siedet bei einem Drucke von 734 mm bei 79°, 738 mm bei 79,2°, 743 mm bei 79,4°, was zu berücksichtigen ist. In der Tabelle (a. f. S.) der Siedetemperaturen verschiedener 90 procentiger Benzole des Handels, sowie künstlich hergestellter Gemische bedeutet *x* die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen sich am Ende des Kühlers zeigt.

Um den Einfluß des Schwefelkohlenstoffs auf die Analyse des Benzols zu vermeiden, welcher so oft zu störenden Unregelmäßigkeiten in den Resultaten Veranlassung giebt (vergl. oben S. 649), behandelt Nickels[2]) das

[1]) Chem.-Ztg. 1897, S. 393; Wagn.-Fischer's Jahresber. 1897, S. 576. — [2]) Chem. News 43, 148 u. 250.

Temperaturgrade	90 proc. Benzol (Belgien) Proc.	Mischung von 1 Proc. Vorlauf 81 „ Benzol 15 „ Toluol 3 „ Xylol Proc.	90 proc. Benzol (England) Proc.	Mischung von 1 Proc. Vorlauf 78 „ Benzol 20 „ Toluol 1 „ Xylol Proc.	90 proc. Benzol (Schlesien) Proc.	Mischung von 0,25 Proc. Vorlauf 80 „ Benzol 17 „ Toluol 2,75 „ Xylo Proc.
78°	x	x	x	x	—	—
79	—	—	1	1	—	—
80	2	3	3	3	—	—
81	9	11	10	9	x	x
82	30	33	25	23	15	14
83	45	48	35	36	38	34
84	58	59	47	48	51	48
85	65	67	55	56	61	58
87	74	75	67	68	69	68
90	82	82	76	77	78	78
95	88	88	85	85	84	84
100	92	91	89	89	89	89
105	94	93	92	92	92	91
110	96	95	96	96	94	94
113	—	—	—	100	—	—
114	—	—	100	—	—	—
115	—	—	—	—	96	96
119	100	—	—	—	100	—
120	—	100	—	—	—	100

Benzol zweimal mit 10 Volumprocenten einer heiß gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol, schüttelt zwei Stunden, filtrirt von dem Niederschlage von xanthogensaurem Kali ab, beseitigt den Alkohol aus dem Filtrate durch zweimaliges Waschen mit seinem eigenen Volum Wasser, entfernt das im Benzol suspendirte und gelöste Wasser durch Schütteln mit etwas Gyps und destillirt wie gewöhnlich, wobei man viel constantere Resultate als ohne diese Reinigung bekommt. Das Benzol zeigt jetzt ein geringeres specifisches Gewicht (0,882 oder 0,880 statt 0,885) und ist ganz frei von knoblauchartigem Geruche. Die bei obiger Behandlung eintretende Reaction ist folgende:

$$CS_2 + KOH + C_2H_6O = H_2O + CS(O.C_2H_5)SK.$$

Wenn man das Benzol nicht nach einer willkürlichen Handelsmethode, sondern auf seine wirkliche Zusammensetzung untersuchen will, so muß man nicht in einer gewöhnlichen Retorte oder einem Fractionirkolben, sondern mit einem Dephlegmationsaufsatze arbeiten, z. B. Linnemann's Dreikugelröhre mit Platindrahtnetzen, oder einem Dreikugelapparat von Le Bel-Henninger, oder auch der von Hempel vorgeschlagenen, mit Glasperlen gefüllten Röhre, Fig. 192 (a. S. 676), welche ebenso wirksam, dabei aber einfacher und weniger zerbrechlich ist. Statt der Glasperlen wird von Manchen eine metallische Füllung, am einfachsten mit Bleischrot (vorgeschlagen von Monnet), als

wirksamer vorgezogen. Eine vergleichende Untersuchung über den Wirkungswerth der verschiedenen vorgeschlagenen Modificationen hat H. Kreis[1]) ausgeführt, auf welche verwiesen werden muß.

Folgende Resultate, welche mit derselben Originalprobe von Nickels nach drei verschiedenen Methoden destillirt wurden, zeigen die großen hierbei auftretenden Unterschiede:

	A 90 proc. Benzol, nach der gewöhnlichen Methode destillirt Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$	B Dasselbe, aber nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$	C Wie B, aber mit dem Dreikugelaufsatze destillirt Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$
Specifisches Gewicht	0,884	0,881	0,881
Der erste Tropfen kommt bei .	79,5°	83,4°	—
5 Proc. kommen bei	—	84,2	81,25°
10 „ „ „	—	84,3	82,0
20 „ „ „	—	85,0	82,8
25 „ „ „	84,0	—	—
30 „ „ „	85,0	85,8	83,0
40 „ „ „	85,4	86,4	83,5
50 „ „ „	86,4	87,1	84,7
60 „ „ „	88,0	88,3	85,3
70 „ „ „	90,0	90,0	86,5
80 „ „ „	93,0	93,0	89,3
90 „ „ „	100,0	100,0	100,0
95 „ „ „	—	112,4	111,8

Durch wiederholte Fractionirung einer größeren Menge mit dem Dreikugelapparate ꝛc. erhielt Nickels folgende Resultate für die wirkliche Zusammensetzung dieses Benzols:

Schwefelkohlenstoff (entfernt durch alkoholisches Kali) . .	1,5 Proc.
Leichte Kohlenwasserstoffe, specif. Gew. 0,872 (nicht nitrirbar; vermuthlich hauptsächlich Amylen)	3,5 „
Benzol, C_6H_6, specif. Gew. 0,885, innerhalb 2° destillirend	78,4 „
Toluol, C_7H_8, „ „ 0,8715, „ 2° „	16,6 „

Specielle Vorschriften für quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol sind die folgenden. Nickels verwandelt das bei dem oben angeführten Verfahren (S. 673) gebildete xanthogensaure Kali in

[1]) Lieb. Ann. 254, 259.

das Kupfersalz und wägt das letztere. Holland und Phillips[1]) geben 2 ccm des Benzols in ein Stück Verbrennungsrohr von etwa 30 cm Länge, welches an einem Ende zugeschmolzen und am anderen Ende so ausgezogen ist, daß ein Trichter entsteht; dazu setzen sie 5 ccm einer Lösung, welche 240 g Fe_2Cl_6 in 1 Liter enthält und 10 ccm starke Ammoniakflüssigkeit. Das Rohr wird sorgfältig zugeschmolzen und gut geschüttelt, dann in ein Tuch gewickelt und etwa eine Stunde in kochendes Wasser gelegt. Hierauf läßt man es abkühlen und öffnet es. Folgende Reaction hat zunächst stattgefunden:

Fig. 192.

$$CS_2 + 4NH_5O = NH_4.CNS + (NH_4)_2S + 4H_2O,$$

aber die Gegenwart des Eisenchlorids bewirkt es, daß der Schwefel des Schwefelammoniums in FeS übergegangen ist. Dieses wird nun zusammen mit dem Schwefel des Rhodanammoniums in folgender Weise oxydirt. Der Inhalt der Röhre wird in einem $^1/_2$-Literkolben durch sorgfältiges Eindampfen über einem Bunsenbrenner bis eben zur Trockniß gebracht. Nun setzt man 20 ccm rauchende Salpetersäure zu und kocht bis beinahe zur Trockniß. Wenn noch unoxydirter Schwefel vorhanden ist, so muß man etwas mehr Salpetersäure zusetzen. Zuletzt setzt man Salzsäure und ein wenig Wasser zu, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Schwefelsäure wie gewöhnlich mit Chlorbaryum. — Da man unmöglich alles Schwefeleisen durch Wasser allein aus der Röhre herausbringen kann, so thut man dies durch Salzsäure mit Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kalis.

Holland und Phillips haben die Genauigkeit dieser Methode durch eine Anzahl sehr gut stimmender Versuche mit Mischungen von bekannten Mengen CS_2 und absolut reinem Benzol dargethan. Sie erhielten danach aus verschiedenen Proben von Handelsbenzol folgende Resultate:

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 296.

Gewöhnliche Theerbenzole aus Lancashire:

50 procentiges Benzol enthielt a) 1,165; b) 0,825; c) 0,894 Proc. CS_2,
90 „ „ „ a) 1,625; b) 1,975; c) 1,930 „ „
Toluol „ a) 0,170; b) 0,170 „ „

Carburir-Benzol (verschiedene Proben):

0,178; 0,131; 2,450; 0,134; 0,246 Proc.

Gewöhnliche rohe Naphta: 0,143; 0,207 Proc.

Speciell gereinigtes Benzol: 50 procentiges: 0,192; 90 procentiges: 0,204.

„Reines Benzol" von verschiedenen Chemikalienhändlern: 0,716; 0,551; 0,722; 0,684.

Sie fügen hinzu, daß ihre Methode allerdings auch den Schwefel aller anderen etwa im Benzole enthaltenen Schwefelverbindungen mit bestimmt, aber daß diese Substanzen nur in geringen Mengen vorkommen und ja ebenfalls Verunreinigungen sind. (Nach privater Auskunft von Victor Meyer an Lunge wird aber Thiophen durch obige Behandlung nicht angegriffen.)

Ein anderes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Handelsbenzolen haben wir bereits an einer anderen Stelle (dieses Capitel, S. 649) kennen gelernt. (Vergl. auch S. 209.) Gleichfalls besprochen haben wir die Verfahren zur Bestimmung der Basen (S. 597), des Thiophens (S. 651) und des Aethylbenzols (S. 656).

In einer bekannten deutschen Anilinfarbenfabrik fanden wir folgendes Verfahren zur Analyse der Handelsbenzole im Gebrauche:

I. Vorprobe. 20 ccm concentrirte, reine Schwefelsäure und 1 ccm Benzol, resp. Toluol werden in einem Glascylinderchen mit eingeriebenem Stöpsel durchgeschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Die Farbe sollte hierbei möglichst hellgelb bleiben.

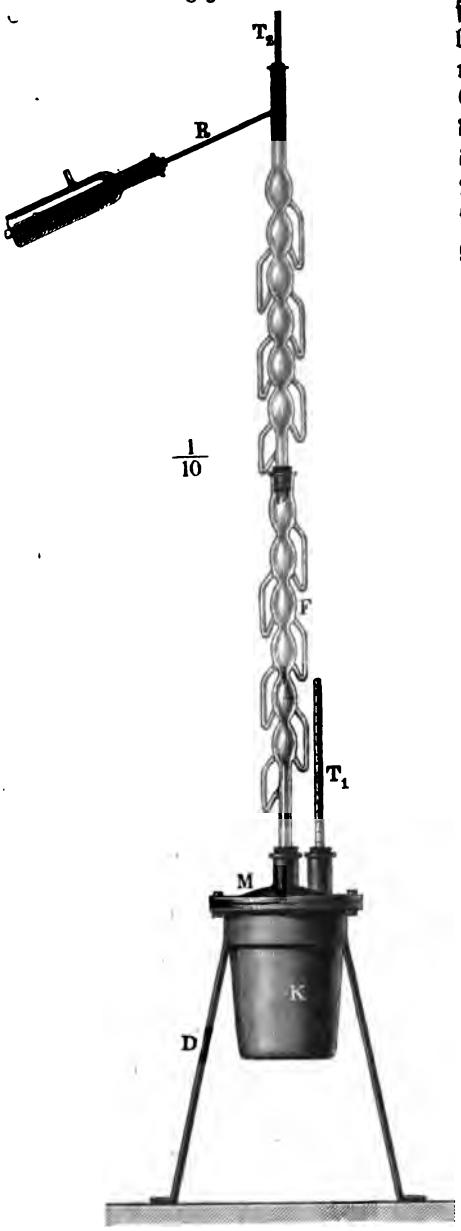
II. Reinigung. 1000 g Rohbenzol resp. Toluol werden in einem geräumigen Scheidetrichter eine halbe Stunde lang mit 125 g concentrirter Schwefelsäure von 66° Bé. durchgeschüttelt. Färbte sich bei der Vorprobe die Schwefelsäure stark gelb, so kann man statt 125 g, je nach dem Grade der Färbung, sogleich 150 bis 200 g Schwefelsäure zur Reinigung verwenden und entsprechend länger schütteln. Dies ist eine Sache der Erfahrung.

Hat sich nach beendigtem Schütteln die Säure im Scheidetrichter abgesetzt, so zieht man dieselbe vorsichtig ab und schüttelt das Benzol drei- bis viermal mit je 200 ccm Wasser, alsdann drei- bis viermal mit je ebenso viel einprocentiger Natronlauge tüchtig durch. Um zu prüfen, ob diese Reinigung genügte, versetzt man jetzt 10 ccm des Benzols oder Toluols unter jedesmaligem kräftigem Schütteln so lange mit je 0,5 ccm gesättigten Bromwassers, bis die Benzolschicht ihre gelbe Färbung mindestens zwei Minuten lang behält. Das hierzu verwendete Benzol wird jeweils zur Hauptportion zurückgegeben.

Sind bei dieser Probe mehr als 1 bis 1,5 ccm Bromwasser verbraucht, so muß die oben beschriebene Schwefelsäurereinigung mit 50 ccm Säure noch-

mals und eventuell ein drittes Mal, bezw. so lange wiederholt werden, bis der Bromverbrauch auf 1 bis 1,5 ccm herabgedrückt ist. Ist dies der Fall, so trocknet man das nach obiger Beschreibung mit Wasser und Natronlauge gewaschene Benzol, indem man einige Stücke geschmolzenes Chlorcalcium hinein wirft und es damit zwei Stunden lang unter öfterem Durchschütteln stehen läßt. Der Reinigungsverlust wird gefunden, indem das gereinigte und getrocknete Material gewogen wird.

Fig. 193.



III. Fractionirung. Das so gereinigte Benzol bringt man in den auf Dreifuß *D*, Fig. 193, sitzenden kupfernen Kessel *K*; der luftdicht aufgeschraubte Deckel *M* desselben hat eine Oeffnung für das Thermometer T_1 und eine zweite für den le Bel'schen Fractionirauffatz *F*. Dieser Aufsatz besteht aus zwei in einander gepaßten Röhren mit je sechs, durch Platindrahtnetze abgetheilten Colonnen; er mißt vom Fuße bis zur Höhe der Abflußröhre *R* 115 cm. Im Halse des oberen Rohres steckt das Thermometer T_2 so, daß der obere Rand seiner Quecksilberkugel gerade mit dem unteren Rande der Abflußröhre *R* abschneidet.

Wenn der Apparat luftdicht schließend zusammengesetzt und mit dem gereinigten Benzol resp. Toluol beschickt ist, wird mit einem Bunsen'schen Einbrenner die Destillation begonnen und so geleitet, daß in der Secunde ein Tropfen aus dem 1 m langen Liebig'schen Kühler *L*, in welchem das Destillat condensirt wird, austritt. Die Destillate werden in tarirten Gefäßen aufgefangen

und gewogen. Die einzelnen, in Grammen ausgedrückten Fractionsmengen ergeben, durch 10 dividirt, direct auf Rohbenzol bezogene Procente. Die Fractionen werden wie folgt aufgefangen:

a) für 90procentiges Benzol.

bis	79° C.	=	Vorlauf,
79 „	85 „	=	Benzol,
85 „	105 „	=	Zwischenfraction I,
105 „	113 „	=	Toluol.

Wenn die Temperatur von 113° erreicht ist, wird die Destillation unterbrochen und der im Kessel verbliebene Rest nach dem Erkalten gewogen.

b) für 50/90procentiges Benzol und 0/90procentiges Toluol.

bis	79° C.	=	Vorlauf,
79 „	85 „	=	Benzol,
85 „	105 „	=	Zwischenfraction I,
105 „	113 „	=	Tolnol,
113 „	133 „	=	Zwischenfraction II.

Bei 133° wird die Destillation unterbrochen, der Rest nach dem Erkalten gewogen und dann mit Wasserdampf ausdestillirt. Was mit Wasserdampf sich nicht mehr destilliren läßt, wird als Rückstand angeführt.

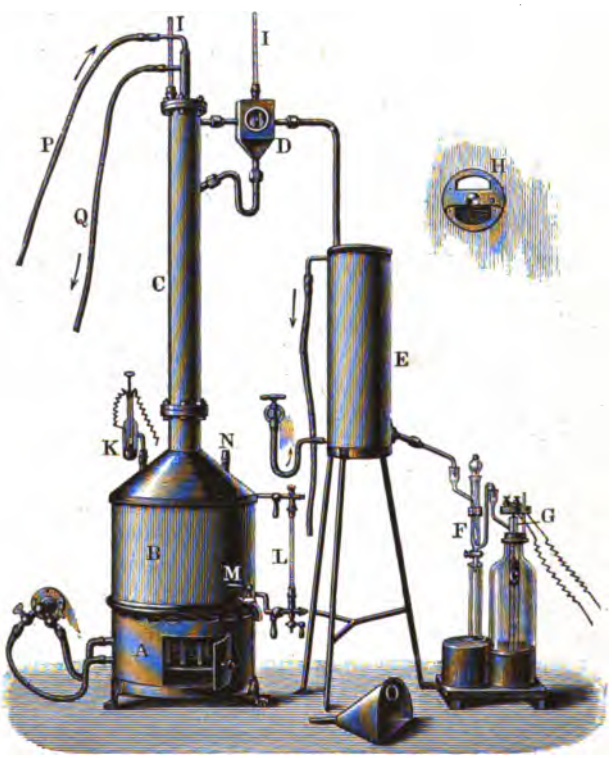
Was nach Summirung des Reinigungsverlustes, dieser Fractionen und des Rückstandes an 100 Proc. fehlt, wird als „Destillationsverlust" in Rechnung gestellt. Bei der Begutachtung eines Benzols oder Toluols sind der Vorlauf und die Zwischenfraction so auf die Hauptfractionen Benzol und Toluol zu vertheilen, daß vom Vorlauf 85 Proc. auf Rechnung des Benzols und von der Zwischenfraction I auf das Benzol 60 Proc., auf das Toluol dagegen 40 Proc. entfallen. Für die Vertheilung von Zwischenfraction II konnte noch kein bestimmtes Verhältniß festgestellt werden.

IV. Bestimmung der Fettkohlenwasserstoffe. 100 g Benzol werden mit 250 g Nitrosäure (d. h. einem Gemische von gleichen Theilen 66 grädiger Schwefelsäure und 48 grädiger Salpetersäure) bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur nitrirt, dann aus dem von der Abfallsäure getrennten und mit Natronlauge neutralisirten, rohen Nitrobenzol durch eingeleiteten Wasserdampf die nicht nitrirten Substanzen so lange abdestillirt, bis eine Probe des Destillates in Wasser untersinkt. Das erhaltene Oel wird nach der Trennung von mitdestillirtem Wasser in einem engen, calibrirten Cylinder (50 ccm Inhalt) so lange unter zeitweiligem, vorsichtigem Umschütteln mit Nitrosäure (ca. 15 bis 40 ccm) versetzt, als noch das Volum des Oeles abnimmt. Darin noch enthalten gewesenes Benzol und Nitrobenzol werden von der Nitrosäure gelöst, die Fettkohlenwasserstoffe nicht; diese schwimmen auf der Säure und ihr Volumen kann abgelesen werden. Das gefundene Quantum Fettkohlenwasserstoffe ist als 60 Proc. von dem wirklich vorhanden gewesenen anzunehmen, bezw. der wirkliche Gehalt nach diesem Verhältnisse zu berechnen. Die Bestimmung der

Fettkohlenwasserstoffe wird nur ausgeführt, wenn die Reinigungsprobe größere Mengen davon vermuthen läßt. (Vergl. auch S. 663)

Einen Colonnenapparat zur fractionirten Destillation von Spiritus und sonstigen Flüssigkeiten, der den Betriebsapparaten nachgebildet ist und sich auch für unsere Zwecke eignet, beschreiben E. Claudon und Ch. Morin[1]). Der Gasofen *A*, Fig. 194, enthält zwei Heizringe, welche durch zwei Gasleitungen gespeist werden. Der Boden des Kessels *B* fällt nach dem Hahn *M* zu etwas ab, so daß er durch denselben vollständig entleert werden kann. Zu der Einfüllöffnung *N* paßt der Trichter *O*. Das Rohr *L* zeigt den Stand

Fig. 194.



der Flüssigkeit im Kessel *B* an, während die Vorrichtung *K* (Detailzeichnung siehe Fig. 195) etwa vorhandenen Ueberdruck meldet.

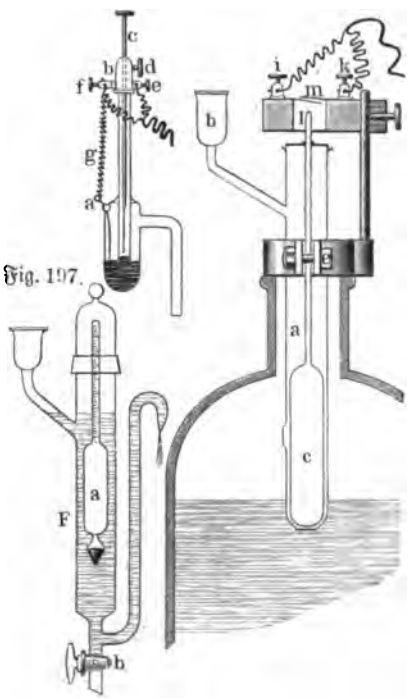
Die Colonne *C* enthält 10 Platten *H*, welche denen der Spirituscolonnen im Großen entsprechen; sie sind leicht zu reinigen und die kupfernen Siebe schnell zu ersetzen. Das aus der Colonne ragende innere Kühlrohr *I* wird durch *P* mit Kühlwasser versorgt, welches durch den Schlauch *Q* wieder abfließt. Der mit Thermometer *t* versehene Analysator *D* soll auch den Schaum, welcher

[1]) Bull. soc. chim. 48, 804; Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, S. 85.

sich beim Beginne der Destillation gegohrener Flüssigkeiten leicht bildet, wieder in die Colonne zurückführen. Der Kühler *E* ist in gewöhnlicher Weise eingerichtet.

Das Ueberlaufgefäß *F* (Fig. 197) gestattet zu jeder Zeit das Ablesen des specifischen Gewichtes der Destillate durch das Aräometer *a*. Durch Hahn *b* lassen sich fortwährend Proben entnehmen. Das Destillat fließt von hier durch Trichter *b* und Rohr *a* (Fig. 196) in die Flasche *G*. Sobald dieselbe gefüllt ist, steigt der Schwimmer *c* und schließt den Contact *lm*, dessen Klemmschrauben *i k* zu einem Läutewerke führen.

Fig. 195. Fig. 196.



Die Stange *c* des Druckanzeigers *k* (Fig. 195) ist in der Kupferhülse *b* verschiebbar und wird durch Schraube *d* befestigt. Am unteren Ende der Stange befindet sich ein Platindraht, welcher, wenn der Druck im Kessel *B* zunimmt, durch das Steigen des Quecksilbers in der Röhre in Contact mit einem Läutewerke gebracht wird durch die Leitungen *agf* und *e*. Dieser Signalapparat ist dann von großem Nutzen, wenn mehrere Apparate zu gleicher Zeit im Gange sind.

Um ein gutes Resultat zu erzielen, ist es nöthig, zu Beginn der Arbeit langsam zu destilliren, damit sich die Platten der Colonne füllen und das Kühlwasser geregelt werden kann. Nach und nach erhitzt man dann stärker, bis die Destillation regelmäßig im Gange ist.

Der Apparat könnte für die Zwecke der Benzoldestillation vereinfacht werden und dürfte dann für die Fabrikpraxis gläsernen Apparaten entschieden vorzuziehen sein [1]).

Eine specielle Methode zur Bestimmung der drei isomeren Xylole und der Neutralöle im Handelsxylol ist von Levinstein [2]) mitgetheilt worden. Sie basirt auf dem Verhalten dieser Körper gegen Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure und rauchendes Vitriolöl. Dies ist sehr wichtig, da das Handelsxylol, obwohl es innerhalb zweier Grade siedet, doch die drei Iso-

[1]) Ich kann ihn aus eigener Erfahrung ungemein empfehlen! G. L. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 77; vergl. Jacobsen, S. 166.

meren, von denen nur Metaxylol technisch wichtig ist, in sehr verschiedener Menge enthält. Folgendes ist seine Methode.

A. Bestimmung von Metaxylol und Paraffinen.

Man erwärme 100 ccm des rohen Xylols in einem Sandbade auf 100° zusammen mit verdünnter Salpetersäure (40 ccm Säure von 1,40 + 60 Wasser) $^1/_2$ bis 1 Stunde, oder bis keine rothen Dämpfe mehr fortgehen, unter tüchtigem Mischen der Säure mit den Kohlenwasserstoffen; dann trennt man letztere ab, setzt zu ihnen einen Ueberschuß von Aetznatron und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat besteht aus Metaxylol und etwas Paraffinen. Die Kohlenwasserstoffe werden von dem Wasser getrennt und mit ihrem $1^1/_2$fachen Volum concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde gut durchgeschüttelt, wobei das Metaxylol in Lösung geht, während die Paraffine unverändert bleiben. Statt obige Mischung zu destilliren, genügt es, sie nochmals mit Natronlauge zu waschen, da das Ortho- und Paraxylol in Toluylsäure und deren Nitroverbindungen verwandelt worden sind, welche durch das Natron entfernt werden, während das Metaxylol durch die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure sehr wenig verändert wird. Da man die Zahl der Cubikcentimeter von Metaxylol und Paraffin, und die der Cubikcentimeter von Paraffinen für sich kennt, so zeigen diese sofort den Procentgehalt an.

B. Bestimmung des Paraxylols.

Man schüttelt 100 ccm des rohen Xylols mit 120 ccm concentrirter Schwefelsäure von 1,84 eine halbe Stunde unter Abkühlung, bis nichts mehr aufgelöst wird, und läßt absitzen. Die rückständigen Kohlenwasserstoffe, welche aus Paraxylol und Paraffinen bestehen, werden abgesondert, gemessen und kurze Zeit auf dem Wasserbade mit rauchendem Vitriolöle von 20 Proc. Anhydridgehalt erwärmt; man läßt absetzen, trennt die Paraffine von der Säure und mißt sie.

C. Bestimmung des Orthoxylols.

In gewöhnlichem Xylol aus englischem Gastheer kann man das Orthoxylol durch Differenz bestimmen, nachdem seine beiden Isomeren und die Paraffine wie oben direct bestimmt worden sind. Aber da Toluol, Cumol und Cymol ebenfalls durch verdünnte Salpetersäure angegriffen werden, so muß man ein Product, welches sie enthält, wie folgt behandeln. Man geht erst wie in B. voran, um das Paraxylol und die Paraffine aus dem rohen Xylol abzuscheiden; verwandelt dann die Ortho- und Metasulfosäure in ihre Kalksalze und darauf in die Natronsalze und concentrirt die Lösung der letzteren, worauf das Orthosalz in großen Prismen herauskrystallisirt, während das Metasalz in Lösung bleibt. Man engt die Mutterlauge weiter ein und krystallisirt die ersten und zweiterhaltenen Krystalle um. Das Orthosalz wird dann in großen, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, die man leicht von den undeutlichen Krystallen des Metasalzes unterscheiden kann, wenn solche damit vermischt sind. Schottische

Xylole geben das Orthosalz viel weniger leicht als englische, selbst wenn die letzteren viel weniger Orthoxylol enthalten, vermuthlich wegen der durch die Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen hervorgebrachten Complication. — Die Methode B. und die soeben beschriebene haben wenig praktischen Werth, da der Käufer nur den Gehalt an Metaxylol kennen lernen will; aber die Methode B. ist eine gute Controle für A.

Levinstein erhielt auf diesem Wege folgende Resultate mit verschiedenen Handelsxylolen:

Ursprung	Spec. Gew. bei 19° C.	Destillirt bei ° C.	Metaxylol	Paraxylol	Orthoxylol	Paraffin
Reines, nach Meth. B. erh. Metaxylol	0,8668	142—143	100	0	0	0
Englisches (aus Theer von Manchester)	0,8629	134—140	87	6	4	3
„ „ „ „ „	—	140—143	87	4	6	3
„ „ „ „ „	—	141—145	83	5	7	5
„ „ „ „ „	—	138—141	79	3	15	3
Schottisches	0,8660	134—140	72	8	12	8
Unbekannt	0,8574	139—141	70	5	15	10
Englische und schottische gemischt . . .	—	134—141	81	10	3	6
„ „ „ „ . . .	0,8605	136—142	86	6	4	4
„ „ „ „ . . .	—	136—141	86	6	2	6
„ „ „ „ . . .	0,8613	140—141	86	3	5	6
?	—	136—142	85	6	3	6
Xylol und Leuchtgas	0,8660	138—144	47	8	13	26

Levinstein selbst beansprucht nur annähernde Genauigkeit für seine Methode. A. Reuter[1]) wirft gegen sie ein, daß sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren des Metaxylols nicht vollständig entfernt, daß aber Säure von der von Levinstein vorgeschriebenen Concentration auch auf Metaxylol wirkt und es in Metatoluylsäure verwandelt. Auch wird Paraxylol von gewöhnlicher Schwefelsäure angegriffen, wenn auch weniger als seine Isomeren. Die Anwesenheit von Paraffinen vermehrt die Widerstandsfähigkeit der Isomeren bedeutend. Endlich kann Paraffin von den letzten Spuren von Xylol nur durch einen großen Ueberschuß von rauchender Schwefelsäure getrennt werden.

Die Analysen von Levinstein vertragen sich auch nicht mit der Angabe von Noelting, Witt und Forel[2]), wonach sie in käuflichem Xylol stets mindestens 25 Proc. Paraxylol gefunden hätten.

Radziszewski und Wispek[3]) geben an, daß man sehr kleine Mengen von Paraxylol in Meta- und Orthoxylol durch Behandlung mit einer ungenügenden Menge Brom auffinden kann, z. B. 24 Thle. Brom auf 10 Thle. Xylol; in diesem Falle scheidet sich das Bromid des Paraxylols bei der Ab-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, S. 2028. — [2]) Ibid. 1885, S. 2068. — [3]) Ibid. 1885, S. 2080.

kühlung zuerst aus, in Form eines pulverigen Niederschlages vom Schmelzpunkte 143,5°.

Zur quantitativen Bestimmung der drei Xylole in einem Handelsproducte können auch die an einer anderen Stelle dieses Capitels (S. 653 bis 657) gegebenen Trennungsverfahren von A. Reuter und Crafts ꝛc. benutzt werden.

Eine Methode zur Trennung der beiden Trimethylbenzole (Pseudocumol-Mesitylen) ist von Jacobsen[1]) beschrieben worden, begründet auf Umwandlung derselben in Sulfamide, Trennung dieser durch Alkohol und Regenerirung der Kohlenwasserstoffe durch rauchende Salzsäure. Bis jetzt hat diese Methode kein technisches Interesse.

Untersuchung von Rohnaphta (Vorlauf ꝛc.) auf Endproducte.

Eine hierauf bezügliche Abhandlung ist von G. E. Davis[2]) veröffentlicht worden. Er erwähnt, daß die gewöhnlich angewendete Methode die ist, eine gewisse Menge, meist 110 ccm, in einer tubulirten Glasretorte zu destilliren und die bis 120° übergehende Menge aufzufangen, wobei die Thermometerkugel die ganze Zeit in der siedenden Flüssigkeit versenkt bleibt (vergl. S. 605). Man verkauft den Artikel meist auf der Grundlage eines Durchschnittsergebnisses von 30 Proc. bei 120°, mit einem Preiszu- oder -abschlag für jeden Grad oder jedes Procent darüber und darunter in vorher bestimmten Grenzen. Für diese Probe spricht nichts als ihre Einfachheit und die Käufer können dabei großen Verlust erleiden, wenn sie nach ihr kaufen müssen, ohne ein Muster zur eigenen Untersuchung zu erhalten. Rohnaphta hat nur Werth im Verhältnisse ihres Gehaltes an Benzol, Toluol und Auflösungsnaphta; aber die Destillation bis 120° macht keinen Unterschied zwischen diesen Producten, und sagt nichts über den Verlust beim Waschen mit Säure und Alkali. — Eine viel bessere Probe als obige ist es, wenn man 100 ccm der Naphta in einem 200 ccm-Kolben so destillirt, daß die Thermometerkugel gerade über dem Boden des Kolbens schwebt. Das Destillat wird in einem graduirten 100 ccm-Cylinder aufgefangen und die Procentigkeit bei

100 — 110 — 120 — 140 — 170 und 200°

abgelesen. Die bei 140° übergegangene Menge wird nochmals destillirt und die Procentigkeit bei 100 und 120° notirt. (Dies stimmt fast ganz genau mit der von Lunge schon in seinem Buche von 1867 gegebenen Vorschrift.) Alles, was bei der zweiten Destillation bis 100° übergeht, wird Benzol (B) genannt; was dabei zwischen 100 und 120° übergeht, heißt Toluol (T). Beste Naphta (N_1) ist das, was zwischen 120° bei der zweiten, und 170° bei der ersten Destillation übergeht; Secunda-Naphta (N_2), was bei der ersten Destillation zwischen 170 und 200° übergeht, und Kreosot (C) der Rest. Folgendes sind einige nach dieser Methode ausgeführte Proben:

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 256; vergl. Armstrong, ibid. 1878, S. 1697. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 645.

Spec. Gew.	Erste Destillation						Zweite Destillat.		Producte				
	100°	110°	120°	140°	170°	200°	100°	120°	B	T	N_1	N_2	C
0,886	2	22	42	67	88	94	23	53	23	30	35	6	6
0,893	11	30	50	72	88	95	27	56	27	29	32	7	5
0,903	2	14	23	56	78	92	23	42	23	19	36	14	8
0,915	0	2	11	39	73	94	7	26	7	19	47	21	6
0,917	2	16	34	57	75	87	22	43	22	21	32	12	13
0,940	2	10	21	42	59	69	23	36	23	13	6	17	10

Diese Methode ist jedoch noch nicht genau genug. Die Wiederdestillation einer großen Menge der verschiedenen Fractionen ergab folgende Resultate:

B	85°	90°	95°	100°	110°	120°
	2	48	71	80	95	95 Proc.
T	100°	110°	120°	130°	135°	
	47	75	86	94	96 Proc.	
N_1	130°	140°	150°	160°	170°	180°
	13	43	63	79	91	93 Proc.
N_2	160°	170°	180°	190°	200°	
	2	31	55	74	87 Proc.	

Das „Kreosot“ krystallisirt in einer festen Masse (wohl Naphtalin). Obiges zeigt, daß das „Benzol“ nur 80 procentiges, das „Toluol“ beinahe ein 50/90 procentiges Benzol, die Naphta N_1 und N_2 Gemische von Auflösungsnaphta und Leichtöl sind. Auch nimmt diese Methode keine Rücksicht auf den Verlust beim Waschen mit Säure und Alkali.

In einem speciellen Falle ergaben 1600 Gallonen Rohnaphta bei der Untersuchung nach dieser Methode:

25 B, 23 T, 32 N_1, 10 N_2, 10 C.

Nach dem Waschen hinterblieben 1200 Gallonen, welche ergaben:

26 B, 14 T, 24 N_1, 9 N_2, 27 C.

Bei der Aufarbeitung dieser Menge in einer Blase von bester Construction erhielt man:

348 Gallonen	90 procentiges Benzol . . .	= 23	Proc.
362 „	50 „ „ . . .	= 24	„
156 „	Auflösungsnaphta	= 10	„

Hiernach würde diese Probe viel mehr Auflösungsnaphta (und weniger 50 procentiges Benzol) haben vermuthen lassen, als wirklich der Fall war.

Davis empfiehlt nun folgende Methode, welche thatsächlich mit den allgemeinen von Lunge früher gegebenen Vorschriften [1]) stimmt. 200 ccm

[1]) Ausgabe von 1882, S. 234 u. 235.

der Rohnaphta werden mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit Glasstopfen von 300 ccm Inhalt fünf Minuten gut durchgeschüttelt, absitzen gelassen und die Säure sorgfältig abgelassen, so daß keine Naphta mitläuft. Zuweilen ist es besser, zweimal mit je 10 ccm Säure zu waschen. Nun wäscht man zweimal mit je 30 ccm Wasser, läßt das Wasser sehr sorgfältig ablaufen, setzt 30 ccm Natronlauge von 1,060 zu und wäscht wieder mit Wasser. Das Volum der gewaschenen Naphta wird in einem graduirten Cylinder gemessen. Jetzt ist alles zur Destillation fertig. Man mißt so viel weniger als 100 ccm der gewaschenen Naphta ab, als der Waschverlust in Procenten beträgt, und giebt sie in einen 200 ccm-Kolben mit Glinsky'schen oder Le Bel-Henning'schen Fractionirröhren (oder auch Hempel's Perlenröhre, Fig. 192, S. 676). Diesen verbindet man mit einem Liebig'schen Kühler gewöhnlicher Art und erhitzt mit einem Rosenbrenner (Fig. 189, S. 667), wobei die Flamme so regulirt wird, daß alle zwei Secunden ein Tropfen kommt. Man destillirt, bis das Thermometer 120° erreicht hat, und fängt in einem graduirten Cylinder auf. Nun wechselt man die Vorlage und fängt alles bis 170° Uebergehende auf. — Das Destillat bis 120° besteht wesentlich aus Benzol und Toluol, das zwischen 120 und 170° Kommende ist Auflösungsnaphta, der Rest Kreosot. Die Auflösungsnaphta, welche in diesem kleinen Apparate erhalten wird, giebt den ersten Tropfen bei 125° und 90 Proc. bei 160° ab, was der meist im Großen gewünschten Qualität entspricht. — Die Zusammensetzung des Destillates bis 120° variirt etwas bei verschiedenen Proben von Rohnaphta. In Davis' eigenem Falle wurden die bei vielen Analysen erhaltenen Mengen gesammelt, gemischt, wie gewöhnlich für 90- und 50 procentiges Benzol probirt und zeigten dann 64 Proc. bei 100° und 93 Proc. bei 120°. Nach Davis sei es leicht, mittelst seiner Probirmethode die specificirten Mengen von 90- und 50 procentigem Benzol ohne jede Ueberwachung direct aus der Blase abzunehmen, ohne daß Irrthümer zu besorgen wären. Folgende Tabelle giebt eine Vergleichung der Resultate der älteren Methode mit der neuen:

Specif. Gew.	Alte Methode Proc. bei 120°	Verbesserte Meth. (S. 685)					Davis' Methode				
		B	T	N_1	N_2	C	Waschverlust	Proc. bei 120°	Ergebniß bei 120°	Proc. Auflösgs.-Naphta	Kreosot
0,886	42	23	30	35	6	6	13,5	50	60	23	27
0,902	31	19	22	35	15	9	18,5	46	59	19	36
0,908	29	17	23	39	13	8	10,5	45	64	23	32
0,924	32	30	13	27	15	15	16,5	47	58	13	40

Um schnell die Mengen von 90 procentigem Benzol, 50 procentigem Benzol und Toluol zu finden, die man aus der Blase abziehen kann, hat Davis folgende Tabelle construirt:

A. Mischungen von 90proc. und 50proc. Benzol.

90 Proc.	50 Proc.	Erster Tropfen	Proc. bei 100°	Proc. bei 120°
0	100	92°	50	90
5	95	92	51	92
10	90	91	51,5	92
15	85	91	53	92
20	80	90	55	92
25	75	90	60	93
30	70	90	65	93
35	65	90	67	94
40	60	88	69	94
45	55	88	70	94
50	50	87	71	94
55	45	87	73	94
60	40	86	76	95
65	35	86	78	95
70	30	86	79	96
75	25	85	84	96
80	20	85	84	97
85	15	84	86	97
90	10	84	88	Trocken
95	5	84	89	„
100	0	84	90	„

B. Mischungen von 50proc. Benzol und käuflichem Benzol.

50proc. Benzol	Toluol	Erster Tropfen	Proc. bei 100°	Proc. bei 105°	Proc. bei 110°	Proc. bei 120°
100	0	92°	50	68	80	91
95	5	93	45	64	76	91
90	10	94	33	60	73	90
85	15	94	30	58	73	90
80	20	95	28	57	72	90
75	25	95	26	55	71	90
70	30	96	22	48	67	90
65	35	96	19	47	65	90
60	40	96	15	46	65	90
55	45	97	12	44	65	90
50	50	98	8	42	64	90
45	55	98	4	34	57	90
40	60	99	0	26	56	90
35	65	100	0	25	55	90
30	70	100	0	23	53	90
25	75	100	0	21	53	90
20	80	100	0	16	48	90
15	85	101	0	14	46	90
10	90	102	0	13	45	90
5	95	103	0	10	44	90
0	100	103	0	0	39	90

Die Werthschätzung von Rohnaphta kann bei richtigem Probiren leicht gemacht werden. Davis giebt dafür folgendes Beispiel, wobei ein Muster nach seinem Verfahren ergab:

Verlust beim Waschen $18^1/_2$ Proc.
Destillat bis 120° 45 Proc.
Rectification desselben $= \frac{100^0}{71} \frac{120^0}{94}$ (d. h. 50 Proc. an 90proc. und 50 Proc. an 50proc. Benzol nach Tabelle A.).
Destillat bis 170° 10 Proc.
Rectification desselben $\frac{126^0}{0} \frac{160^0}{92}$.

Die wirklich im Großen erhaltenen Mengen waren:

90proc. Benzol . .	23	Proc.	zu	1	sh.	7	d.	im	Fasse	ab Goole
50 „ „ . .	24	„	„	1	„	4	„	„	„	„ „
Auflösungsnaphta .	10,4	„	„	—	„	9	„	„	„	„ „

Rest derselben $\frac{130^0}{1} \frac{160^0}{94}$.
Verlust beim Waschen 20 Proc.

C. Mischungen von 90proc. Benzol mit käuflichem Toluol.

90proc. Benzol	Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
0	100	103°	0	7	50	94
5	95	102	0	21	59	94
10	90	101	0	30	66	94
15	85	100	0	38	68	95
20	80	97	9	43	73	95
25	75	95	16	53	76	95
30	70	95	23	59	78	96
35	65	94	33	60	80	96
40	60	93	43	66	82	96
45	55	92	46	71	85	97
50	50	91	52	72	86	97
55	45	91	58	76	86	97
60	40	91	60	78	88	97
65	35	90	65	81	89	97
70	30	89	71	83	91	97
75	25	88	75	85	91	98
80	20	87	77	87	92	98
85	15	86	83	89	93	98
90	10	85	85	91	94	Trocken
95	5	84	88	93	95	„
100	0	84	90	94	96	„

Wenn man per Gallone 2 d. für Fastage, 2 d. für Fracht und 1 d. für Diverse (Leckage, Supertara ꝛc.) abzieht, so bleibt ab Fabrik für

90 proc. Benzol	23	Gallonen	à	1 sh.	2 d.	=	322 d.
50 „ „	24	„	„	— „	11 „	=	264 „
Auflösungsnaphta	10	„	„	— „	4 „	=	40 „
							626 d.,

also $6^1/_4$ d. pro Gallone der Rohnaphta, woraus der Fabrikant zu bezahlen hat: den Preis von Rohnaphta, Schwefelsäure, Aetznatron oder Kalk, Lohn, Dampf, Reparaturen, Abschreibung, Diverse und seinen Fabrikationsgewinn, wenn ihm ein solcher übrig bleibt.

Meist werden viel weniger complicirte Regeln als die von Davis zur Prüfung der Rohnaphta angewendet.

Folgende Regeln aus der Praxis sind rein empirisch, gestatten aber doch sehr annähernde Schlüsse auf die im Großen zu erwartenden Resultate auf Grund von kaum $^1/_4$ Stunde dauernden Laboratoriumsdestillationen.

1. Man destillirt 100 ccm des Oeles aus einer Glasretorte oder einem Fractionirkolben und fängt a) das Destillat bis 140°, b) das von 140 bis 170° auf, indem man jedesmal, wenn die betreffende Temperatur erreicht ist, die Lampe wegzieht und das im Kühlrohre befindliche Oel ablaufen läßt, ehe man die Vorlage wechselt; dies macht einen Unterschied von mehreren Procenten aus. Man habe z. B. 68 ccm bis 140° und 18,5 ccm von 140 bis 170° erhalten.

2. Das erste Destillat, hier also 68 ccm, wird rectificirt und das bis 100° Uebergehende aufgefangen, mit Nachlaufen des nach Wegziehen der Lampe noch übergehenden Oeles. Es betrage dieses z. B. 24 ccm. Diese Menge mit 2 multiplicirt giebt die Menge des zu erwartenden 50procentigen Benzols an; hier also betrüge dies 48 Liter aus 100 Liter Vorlauf.

3. Das Product a) der ersten Destillation bis 140° (also 68 ccm), abzüglich des nach Nr. 2 gefundenen 50procentigen Benzols (hier also 48 ccm) giebt das Volum der besten, zum Carburiren und Kautschukauflösen dienenden Naphta; hier also 68 — 48 = 20.

4. Das Gesammtproduct der ersten Destillation bis 170° (hier also 86,5 ccm), zunächst vermindert um 15 Proc. für Reinigungs- und Destillationsverlust, sodann um die nach Nr. 2 und 3 gefundenen Mengen von 50procentigem Benzol und bester Naphta, giebt die zu erwartende Menge von Brennnaphta. Also 86,5 — 13 = 73,5; 73,5 — 68 = 5,5 Liter aus 100 Liter Vorlauf. (Ein Verlust von 15 Proc. ist schon als Maximum anzusehen; bei sorgfältiger Arbeit verliert man nicht über 10 Proc., meist bei der chemischen Reinigung.)

5. Die Differenz ist als zum Schweröle gehender Rückstand zu rechnen. In unserem Falle finden wir also aus 100 Liter Vorlauf:

48,0	Liter	50 proc. Benzol,
20,0	„	beste Naphta,
5,5	„	Brennnaphta,
15,0	„	Verlust,
11,5	„	Schweröl,
100,0.		

Wenn man schwerer flüchtige Oele zu prüfen hat, z. B. Leichtöl, so nimmt man etwas mehr in Arbeit, etwa 200 bis 300 ccm, destillirt bis 180° und unterwirft dieses Destillat ganz denselben Operationen und Berechnungsregeln, wie sie eben für Vorlauf entwickelt worden sind. Dabei hat man dann natürlich noch Rücksicht auf die in demselben enthaltenen Phenole zu nehmen, welche einen wesentlichen Factor bei der Bewerthung der Oele bilden.

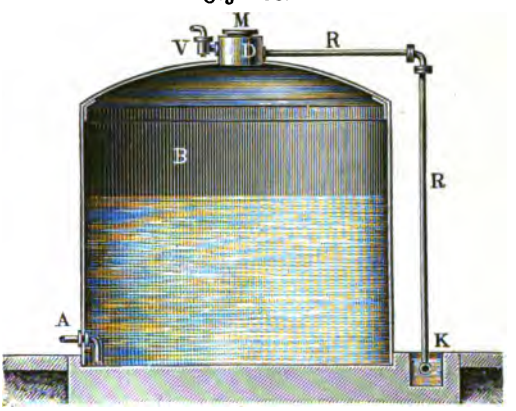
Neuerdings probiren die meisten Fabriken ihre Rohnaphta durch Destillation mit Fractionir-Aufsätzen, und bekommen dadurch recht brauchbare Anhaltspunkte für die Menge der im Großen zu erwartenden Producte. Man führt dann die Reinigung wie im Großen durch und verwendet zur Destillation eine kleine Laboratoriumscolonne, wie wir eine solche (S. 680) bereits abgebildet und beschrieben haben.

Aufbewahrung und Transport des Benzols ꝛc.

Zur Aufbewahrung des Benzols und der Naphta eignen sich ausschließlich schmiedeeiserne Gefäße von beliebigen Dimensionen, in Kasten- oder Cylinderform. Da die Theeröle viel leichter in flüssiger und dampfförmiger Form durch die Fugen der Gefäße hindurchgehen, als etwa Wasser, und da die Dämpfe derselben dabei mit der Luft leicht entzündliche und selbst explosive Gemenge bilden, so müssen die Vorrathsgefäße erstens mit besonderer Sorgfalt angefertigt, und zweitens vor irgend welcher Berührung mit Feuer geschützt sein. Man nietet sie aus möglichst großen Blechen, also mit möglichster Verringerung von Fugen, und verstemmt diese höchst sorgfältig. Man kann bei wirklich guter Arbeit darauf rechnen, daß keine irgend erhebliche Verdunstung stattfindet. Die Gefäße werden außen mit einem guten Theerfirniß (S. 415) überzogen; doch sollte dies gerade erst geschehen, wenn die Fugen etwas eingerostet und dadurch dichter geworden sind. Die Vorrathsbehälter sind mit einer Einfüllöffnung, einem Mannloche und zwei Ablaßhähnen versehen, wovon der eine, ein wenig über dem Boden, zum gewöhnlichen Ausfüllen in die Versandgefäße, der andere, im Boden selbst, zum zeitweiligen Ablassen des sich unten sammelnden Wassers und Schlammes dient. Meist werden die Behälter auf Pfeilern so hoch aufgestellt, daß man die Versandfässer unmittelbar aus ihnen füllen kann. An manchen Orten jedoch zieht man im Freien, auch wohl theilweise im Boden lagernde Cylinder und dergl. vor, der geringeren Feuersgefahr wegen. Jedenfalls sollte aus demselben Grunde das Lagerhaus etwas entfernt von allen Feuerstellen, am besten als offener Schuppen, angelegt sein. Seine Beleuchtung, welche meist unnöthig sein wird, darf jedenfalls nur durch Reflectoren von außen stattfinden.

Einen Behälter zur Aufbewahrung von Flüssigkeiten, welche entzündliche Gase und Dämpfe entwickeln, hat sich O. Hausmann[1]) patentiren lassen. Der Behälter *B*, Fig. 198, trägt den durch Mannlochdeckel *M* verschlossenen Dom *D*, von welchem einerseits das Rohr *R* nach dem Wasserbehälter *K* abzweigt und an dem andererseits ein Rückschlagventil *V* angebracht ist, so daß wohl atmosphärische Luft in den Behälter eintreten kann, aber keine Gase daraus entweichen können. Wird das Gefäß *B* durch Rohr *A* gefüllt, so entweicht die Luft durch Rohr *R* nach dem Wasserbehälter *K*, in welchem die Gase theils condensirt werden, theils entweichen. Bei einer etwaigen Entzündung der austretenden Gase kann keine Entzündung des Gases im Behälter eintreten, weil die Mündung des Rohres *R* sich unter Wasserabschluß befindet. Während des Entleerens des Behälters tritt durch den Rückschlag *V* langsam und selbstthätig Luft in denselben ein.

Fig. 198.



Zum Transporte des Benzols ꝛc. bedient man sich sehr guter eichener Fässer (Spiritusfässer), welche am besten, ganz wie die Petroleumfässer, durch Ausgießen mit einer dünnen Leimlösung dichter gemacht werden, besser jedoch dicht genieteter eiserner Fässer. Zum Bahntransport verwendet man heute auch vielfach Cisternenwagen mit eisernem Reservoir, das in diesem Falle natürlich ganz besonders dicht genietet sein muß.

Zur augenblicklichen Dichtung kleinerer Lecke kann man Seife anwenden, welche von Naphta nicht angegriffen wird. Bei größerem Drucke nutzt dies jedoch nichts. Auch Leim wird von Benzol ꝛc. nicht angegriffen.

Anwendung des Benzols und der Naphta.

Ueber die Production von Benzol und Naphta und deren Consum in der Anilinfarbenfabrikation haben wir uns bereits an anderem Orte (S. 54; siehe auch S. 698) ausgesprochen. Es braucht daher kaum besonders hervorgehoben zu werden, daß die Producte in dieser Industrie ihre Hauptverwendung finden.

Benzol ist auch wichtig als Lösungsmittel, sowohl in der Farbenfabrikation als auch sonst; am wichtigsten aber wegen seines ausgezeichneten

[1]) D. R.-P. Nr. 90368; Chem.-Ind. 1897, S. 286; Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 181.

Lösungsvermögens für Fette und Oele, worauf seine Anwendung als Fleckwasser, zur „chemischen Wäscherei“ ꝛc. begründet ist. In dieser Beziehung macht ihm das „Benzin“ aus Petroleum viel Concurrenz. Ein gutes häusliches Fleckwasser besteht aus 25 Thln. Benzol, 5 Thln. Aether und 5 Thln. absolutem Alkohol. Ein Fleckwasser zur Entfernung von Fett-, Theer-, Harz-, Wachs- und Säureflecken aus allen Arten von Stoffen wird dargestellt durch Vermischen von 10 Thln. Benzol mit 100 Thln. 90procentigem Alkohol und 35 Thln. Salmiakgeist von 0,875. „Benzol-Magnesia“, d. h. gebrannte Magnesia, mit Benzol gesättigt, ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Entfernung von Fettflecken aus Stoffen, Elfenbein ꝛc.

Benzol löst auch viele Harze, Kautschuk, Guttapercha, Alkaloide ꝛc. Gegenüber dem Terpentinöle hat es den Vorzug, daß es durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verharzt wird und sich leicht durch Destillation wiedergewinnen läßt.

In der Fabrikation von Kautschukzeugen und auch in den meisten anderen Fällen, wo das Benzol und seine Homologen als Lösungsmittel dienen, wäre es wegen zu großer Flüchtigkeit auch zu gefährlich, die wesentlich aus Benzol und Toluol bestehenden Producte zu verwenden, welche ihre eigentliche Verwerthung in der Farbenfabrikation finden. Daher werden die billigeren, etwas höher destillirenden Producte, welche wesentlich aus den drei Xylolen mit etwas Trimethylbenzolen und noch höher methylirten Producten bestehen, besonders als Auflösungsnaphta (solvent naphta) aufgefangen und verkauft. Wir haben S. 636 gesehen, was die speciellen Vorschriften der englischen Kautschukfabriken für diesen Artikel sind; ihr Verfahren ist von Knieß[1]) genau beschrieben worden. Seitdem es sich bezahlt macht, das Xylol für die Farbenfabrikation zu gewinnen, ist die Auflösungsnaphta ärmer daran, und kaum so werthvoll als früher für die Farbenfabrikation[2]).

Heeren[3]) giebt eine Tabelle der Löslichkeit von verschiedenen Kautschuksorten in „Benzol“, woraus man sieht, daß Unterschiede von 6 bis 25 Thln. Kautschuk auf 100 Thle. Benzol kommen. Ob hier reines Benzol oder Handelsbenzol oder Auflösungsnaphta des Handels gemeint sei, kann man nicht sehen.

90procentiges Benzol dient zur Darstellung der feinsten Lacke und Firnisse, z. B. für photographische Zwecke. Von anderen Anwendungen der Benzole seien nur angeführt die (kaum praktisch gewordenen) zur Extraction von Jod und in der Zuckerfabrikation[4]).

Nitrobenzol, aus dem reinsten Benzol gemacht, wird unter dem Namen „Mirbanöl“ als Substitut für Bittermandelöl in der billigen Parfümerie verwendet.

Benzol ist ziemlich löslich in Alkohol von 86 Vol.-Proc. Man hat es daher zum Denaturiren[5]) von Spiritus für gewerbliche Zwecke (besonders zur

---

[1]) Dingl. Polyt. Journ. 138, 442. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 81 u. 82. — [3]) Dingl. Polyt. Journ. 221, 391. — [4]) Wagn. Jahresber. 1874, S. 674. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1898, 21, 55.

Lackfabrikation) vorgeschlagen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich zwar das Meiste wieder aus, allein Geschmack und Geruch bleiben im Spiritus zurück. Nach Kraemer setzt man am besten 0,1 Proc. Pyridinbasengemisch zu, spart also immerhin noch beträchtlich an diesem gegenüber dem seitherigen Denaturirungsverfahren. Thatsächlich verwendet die Schweiz Theeröle (Solvent-Naphta) zu diesem Zwecke [1]).

Nach den Versuchen der Technischen Reichsanstalt [2]) geben gleiche Volumina eines gelblichen Steinkohlentheeröles (schwere Naphta) von 0,887 specif. Gew. bei 15° und eines 90 procentigen Alkohols eine milchige Flüssigkeit, welche die größte Menge des Oeles gelöst enthält. Die Trübung verschwindet auch nicht auf Zusatz einer großen Menge absoluten Alkohols. Die fractionirte Destillation des Theeröles ergab:

Siedegrenzen	Destillat	Auf 1 ccm Destillat ist zur Lösung erforderlich an Alkohol	
		Lösung opalisirend	Lösung klar
°C.	Proc.		
163—170	27,0	0,46 ccm	1,06 ccm
170—173	33,0	0,48 „	1,12 „
173—175	14,0	0,56 „	1,26 „
175—185	19,0	0,64 „	1,42 „
185—195	4,5	0,70 „	1,50 „
Rest	2,5	—	—

Mit steigendem Siedepunkte sinkt daher die Löslichkeit des Destillates im Alkohol. Zu berücksichtigen ist hier auch, daß der niedrigst siedende Kohlenwasserstoff keineswegs immer der leichteste ist; Benzol siedet bei 80° und hat ein specifisches Gewicht von 0,899, während Mesitylen bei einem specifischen Gewichte von 0,865 erst bei 163° siedet.

Nach Kraemer [3]) sollte ein Gemisch von gleichen Theilen Petroleum und 90 proc. Benzol, das sich selbst in 94 proc. Alkohol noch in allen Verhältnissen löst, als besonderes Denaturirungsmittel in der Weise zulässig sein, daß die zur Zeit noch in Thätigkeit befindlichen Mischstellen berechtigt wären, dies Mittel an diejenigen Verkaufsstellen von denaturirtem Spiritus abzugeben, welche sich verpflichten, diesen Spiritus, wie es schon jetzt geschieht, in verschlossenen Flaschen von bestimmtem Inhalte zu verkaufen. Die von dem Mittel dem Spiritus zuzusetzende Menge sollte nicht unter 10 Proc. betragen, damit in dem Publicum gar kein Anreiz besteht, den betreffenden Spiritus zu anderen Zwecken, von denen er ausgeschlossen werden soll, zu verwenden. Damit würde im Sinne der deutschen Denaturirungscommission

[1]) Vergl. G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 71 u. 2062. — [2]) Mittheil. aus d. techn. Versuchsanst. 1886, S. 11. — [3]) Chem. Ind. 1899, S. 31.

von 1887 gehandelt, für welche größte Billigkeit des Denaturirungsmittels eine Vorbedingung war.

Die nächst den Benzolen des Handels destillirenden Oele eignen sich, theils wegen ihres niedrigen Preises, theils gerade weil sie nicht zu flüchtig sind, sehr gut zum Carburiren des Leuchtgases, d. h. zur Verstärkung der Leuchtkraft eines armen Gases durch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen. Fast von Beginn der Gasindustrie an sind Erfinder damit beschäftigt gewesen, das Gas durch Beimischung mit mehr Licht gebenden Substanzen anzureichern, und die Frage, ob dies thunlich und vortheilhaft ist, kann heute als völlig entschieden angesehen werden.

Noch vor etwa einem Jahrzehnt war die Leuchtkraft des Gases fast ausschließlich dessen Werthmesser und es waren die Gasanstalten ängstlich bemüht, dieselbe möglichst hoch zu halten und damals spielte die Carburirung des Leuchtgases eine große Rolle und absorbirte enorme Mengen von Benzol, hauptsächlich 90procentigem, weil dessen Verwendung am wenigsten Schwierigkeiten bot. Seit der gewaltigen Fortschritte, welche die Einführung des Auerlichtes im Beleuchtungswesen gebracht hat, hat aber die Carburirung des Leuchtgases mit Benzol keine Fortschritte, sondern eher Rückschritte gemacht und sie wird mit der Zeit allmälig in Wegfall kommen, in dem Maße, wie an Stelle des Schnittbrenners das Auerlicht tritt. Die Flammentemperatur, welche bekanntlich mit steigender Höhe auch steigende Lichteffecte im Auerbrenner giebt, ist unabhängig von der Leuchtkraft des Gases, sowie beispielsweise das nicht leuchtende Wassergas im Auerbrenner einen auf die Calorie berechneten viel höheren Lichteffect als Leuchtgas, und dieses wiederum einen höheren als Oelgas giebt [1]).

Die Frage der Carburirung des Leuchtgases ist ausführlich behandelt worden in einem Berichte von Letheby [2]), ferner durch Salomons [3]), H. Bunte [4]), Ries [5]), Stenhouse [6]), Irwine [7]), Bueb [8]) und O. Rau [9]) und müssen wir uns darauf beschränken, auf deren Abhandlungen zu verweisen. Auch die reichhaltige Patentliteratur über diesen Gegenstand können wir nur durch Anführung der Patentnummern (ohne Garantie für Vollständigkeit) berücksichtigen. Von älteren Patenten seien erwähnt:

Mansfield (E. P. Nr. 11960, 1847); Rolands (E. P. Nr. 1210, 1855); Longbottom (E. P. Nr. 660, 1854); Lacarrière (Bull. Soc. d'Encourag., Mai 1857, 21); anonym (Wagner's Jahresb. 1861, 683); Brooman (E. P. Nr. 2770, 1862); Gloessiner & Farenne (E. P. Nr. 67, 1862); Evans (E. P. Nr. 2618, 1861); Mongruel (E. P. Nr. 731, 1862); Wells & Myers (E. P. Nr. 2998, 1865); Reissig (Journ. f. Gasbel. 1865, 396); Phillips (Wagner's Jahresb. 1870, 733); Jungling (Bull.

---

[1]) Freundl. Privatmittheilung des Herrn Dr. Bueb in Dessau. — [2]) Chem. News 11, 276. — [3]) Journ. f. Gasbel. 1892, S. 5. — [4]) Ibid. 1893, S. 442. — [5]) Ibid. 1894, S. 1. — [6]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1895, p. 435. — [7]) Ibid. 1895, p. 546. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 622. — [9]) Die Aufbesserung des Leuchtgases mit Benzol, 3. Aufl. Kattowitz 1895.

Soc. Chim. 1873, **20**, 331); Parody (Ibid. 335); Young & Kitt (E. P., April 5., 1872); Bizot, Akar & Cie. (Fr. P. Nr. 94576); Fogarty (Journ. f. Gasbel. 1874, 248); Hoyer & Stadelmann (D. R.-P. Nr. 4723); Livesey & Kidd (D. R.-P. Nr. 2075); Stephan (D. R.-P. Nr. 3856); Anders (D. R.-P. Nr. 11107); Richter & Triebel (D. R.-P. Nr. 12150).

In England sind nach dem amtlichen Verzeichnisse allein zwischen 1859 und 1866 nicht weniger als 151 Patente zum Carburiren von Gas entnommen worden. Seit 1881 sind folgende Patente darüber ausgegeben worden.

1. Zum Carburiren von gewöhnlichem Leuchtgas.

Lascols (D. R.-P. Nr. 17495); Badt (Nr. 15902); Mac Donald (Nr. 16642); Weston (Nr. 16458); Delau (Nr. 16669); Richter (Nr. 16873); Wittamer (Nr. 18248); Bale (Nr. 19012); Hohmann (Nr. 22740); Bigreux (Nr. 20853); Decker (Nr. 26333); Thomas (E. P. Nr. 3359, 1883); Sutton (E. P. Nr. 4747, 1883); Delamar & Malandin (E. P. Nr. 15248, 1855); Little (E. P. Nr 1578, 1884; Nr. 17108, 1885); Lindemann (D. R.-P. Nr. 32261); P. v. Richter (D. R.-P. Nr. 28784); Wallis & Ratcliffe (E. P. Nr. 1650, 1886); Parkes (E. P. Nr. 2950, 1886); H. E. A. Wallis (E. P. Nr. 10778, 1886); G. Symes (E. P. Nr. 8484, 1886); Livesey & Whitehouse (E. P. Nr. 9473, 1886); J. Dery (D. R.-P. Nr. 40207); H. Williams (D. R.-P. Nr. 40780); R. S. Lawrence (D. R.-P. Nr. 45657); H. St. Maxim (D. R.-P. Nr. 49020); J. Love (D. R.-P. Nr. 64162); Gas Lighting Improv. Company (D. R.-P. Nr. 64018); C. A. Paquelin (D. R.-P. Nr. 62237); Herzig & Rund (D. R.-P. Nr. 70133); C. R. Collin (D. R.-P. Nr. 77380); Gas Economising Foreign Pat. Lim. (D. R.-P. Nr. 77523); Berlin-Anh. Maschinenbau-Actien-Gesellsch. (D. R.-P. Nr. 83585); G. Cabrié (D. R. P. Nr. 91143).

2. Zum Carburiren von comprimirtem Gas.

Riedinger (D. R.-P. Nr. 19521); Dery (E. P. Nr. 8816, 1885).

3. Zum Carburiren von Luft.

Faignot-Chavé (D. R.-P. Nr. 16013); Bum (Nr. 16441); Wittamer (Nr. 18248); Pollack (Nr. 26170, 30184); Schoth (Nr. 26869); Muir (Nr. 25960); Girandon (E. P. Nr. 4856, 1883); Henning (E. P. Nr. 12481, 1884); Deboutteville & Malandin (E. P. Nr. 6652, 1884; Nr. 9598, 1886); Schnell & Read (E. P. Nr. 690, 1885); Dubos (D. R.-P. Nr. 29632); Carmien (D. R.-P. Nr. 33202); Bennett (E. P. Nr. 2258, 1886); H. Howell (E. P. Nr. 11713, 1886); Foord & Paddon (E. P. Nr. 11664, 1886); Girandon (Dingl. Journ. **262**, 321); Roots (E. P. Nr. 13967, 1886); G. Lestang (Rev. industr.

1886, p. 273); L. Fuchs (D. R.-P. Nr. 35924); M. Herzog (Amer. Pat. Nr. 307042); F. J. Lothammer (D. R.-P. Nr. 38069); F. Drake (E. P. Nr. 7733, 1886); G. Jaunez (D. R.-P. Nr. 48746); Hargreaves, Scranton & Porter (D. R.-P. Nr. 59141).

Die nach Letheby's Vorschlage von der Londoner Cityverwaltung angenommene Vorschrift für Carburirungsnaphta (S. 635) muß ein Product ergeben, welches größtentheils aus Xylol besteht. Es war aber schon von Letheby nicht so gemeint, daß dasselbe besser carburiren solle, als Benzol oder Toluol, sondern er hatte nur dieses Product gewählt, weil es damals in der Farbenfabrikation keine Verwendung hatte und aus diesem Grunde billiger zu haben war. Durch eine Untersuchung von Knublauch[1]) ist es festgestellt, daß in der That das Benzol dem Gewichte nach dem Gase die größte Leuchtkraft mittheilt, und daß die höheren Homologen desselben nur im Verhältnisse ihrer Molecüle leuchtend wirken, indem nur der Kohlenstoff des Benzolkernes zur leuchtenden Ausscheidung kommt, während derjenige der Methyl-Seitengruppen direct zu Kohlensäure verbrennt.

Die Carburirung findet entweder dicht vor dem Gasbrenner oder in der Gasfabrik statt. Im ersteren Falle ist es lästig, daß man die Behälter mit der Carburirflüssigkeit stets beschickt erhalten muß. Bei Naphtalin verursacht dies etwas weniger Mühe; aber dafür treten andere Unannehmlichkeiten ein (S. 591). Die anscheinend leichtere Methode, das Gas in der Fabrik zu carburiren, leidet an der Schwierigkeit, zu verhindern, daß das Gas auf seinem Wege durch das Leitungsnetz die Carburirflüssigkeit wieder ausscheidet. Die amerikanischen Wassergaswerke „fixiren" daher den Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe, die mit dem Wassergas gemengt werden, indem sie das Gemisch durch rothglühende Retorten leiten, oder in ähnlicher Weise. Hierbei treten augenscheinlich pyrogenetische Umsetzungen, ähnlich den S. 30 und 124 beschriebenen, ein.

Die höchst siedenden, bei der Dampfrectification erhaltenen Oele werden, wenn man sie nicht mit in die Auflösungsnaphta hineinarbeiten kann, als schwere Naphta zum Waschen von Koksofengasen, seltener (bei uns in Deutschland wohl nie) als Brennnaphta verkauft.

Die Steinkohlennaphta (rein oder mit Petroleumsprit gemischt) eignet sich nicht zum Brennen in gewöhnlichen Lampen oder überhaupt in geschlossenen Räumen; sie wird vielmehr in besonderen Lampen ohne Docht und Kamin gebrannt, welche selbst bei starkem Winde und Regen, wo Petroleum und selbst Rüböl den Dienst versagen, ihren Dienst leisten und in England zum Ersatze von Gasflammen in Fabriken, Hofräumen, Meßbuden und dergleichen dienen. Eine gute Naphta giebt auch wirklich ein sehr schönes, weißes Licht, welches namentlich unter den jetzigen Verhältnissen sehr billig ist und auch in Deutschland weit mehr Beachtung zu finden verdient, als dies bisher der Fall gewesen ist. Die dafür gebräuchlichen Lampen (Holliday's Patent) sind in den Fig. 199 und 200 abgebildet. Fig. 199 ist die Lampe selbst, im Maßstabe

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 240.

von 1 : 12, Fig. 200 der Brenner im Maßstabe von 1 : 2. *a* ist der Naphtabehälter, von dem eine dünne Röhre *b* abwärts führt. Der Hahn *c* regulirt den Ausfluß. In dem Röhrenstücke von *b* bis zum Brenner liegt ein dasselbe fast ganz ausfüllender runder Docht, dessen Zweck nur der ist, das Ausfließen der Naphta ganz allmälig zu machen. Der Haken *d* dient zum Aufhängen. Am Brenner sieht man das Seitenrohr *e*, welches mit *b* in Verbindung steht und zum Eintritt der Naphta dient. Sie fließt in dem engen Canale *f* abwärts, welcher unten durch das mit Schraubengewinde versehene Drahtstückchen *g* abgeschlossen ist, ebenso wie der Canal *h* durch *i*. Die Naphta muß durch *h* in dem feinen Canale im Centrum des Brenners aufsteigen, welcher in eine quer durch den Brenner gehende Höhlung *k* mündet. Hier würde die Naphta abfließen, wenn nicht der Brenner schon vorher so weit erhitzt worden wäre, daß sie sofort verdampft. Der Dampf steigt, mit der durch *k* einströmenden

Fig. 199.

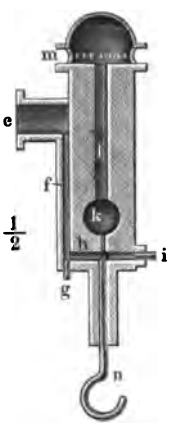
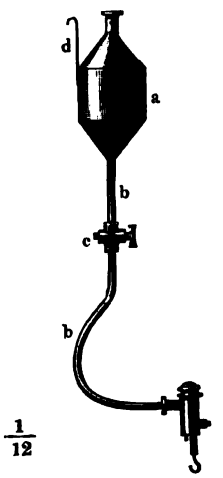


Fig. 200.



Luft gemengt, in dem Centralcanale *l* in die Höhe, strömt durch die ringförmig angeordneten Löcher des Brennerkopfes aus und bildet beim Anzünden eine sternförmige Flamme. Der dadurch hervorgebrachte Zug genügt, um ein Austreten des Naphtadampfes ins Freie statt durch den Canal *l* zu verhüten. Durch den Schraubendraht *n* kann man die Oeffnung des feinen Mittelcanales von *h* nach *k* reguliren; auch kann man an ihm ein Schälchen anbringen, um darin Naphta oder besser Spiritus zur ersten Erwärmung des Brenners (bei geschlossenem Hahn *c*) anzuzünden. Anderenfalls steckt man den Brenner zu diesem Zwecke in ein Feuer. Wenn er warm genug ist, öffnet man den Hahn *c*, zündet den aus den Löchern von *m* ausströmenden Dampf an und regulirt durch *c* die Größe der Flamme. Einmal angezündet, bleibt der Brenner von selbst warm genug.

Wo die Brennnaphta ein wichtiger Artikel ist, wird dieselbe vortheilhaft mit Petroleumessenz gemischt, was sie für ihren Hauptzweck noch verbessert,

und sie namentlich farblos erhält. Man kann dann auch die Petroleumessenz nach Abtreibung der Auflösungsnaptha in die Blase einpumpen und zugleich mit der Brennnaphta überdestilliren. Man sollte es dabei so einrichten, daß etwa gleiche Theile Steinkohlennaphta und Petroleumsprit dabei übergehen. Der Geruch des letzteren ist bei diesem Verhältnisse durchaus nicht mehr wahrzunehmen. Uebrigens kann man den Petroleumsprit auch nachträglich mit der Naphta mischen. Am besten eignen sich dazu die Sorten desselben, welche bis 170° größtentheils übergehen, aber unter 100° nur wenig abgeben.

Bei der seit Gewinnung des Benzols aus den Koksofengasen riesig anschwellenden Production an diesem Artikel ist es natürlich für die Theerdestillateure eine Lebensfrage, andere Absatzgebiete für dieses Product zu finden. Glücklicherweise sind dazu vielversprechende Aussichten vorhanden, welche nicht allein einem anderen Zweige der chemischen Industrie noch zu Gute kommen werden, sondern auch die wirthschaftliche Unabhängigkeit des Festlandes von Amerika bis zu einem gewissen Grade zu gewährleisten versprechen.

Ein Gemisch von 3 Thln. Benzol, 4 Thln. Petroleum und 6 Thln. 96 procentigem Spiritus ist von Kraemer[1]) als Benzolspiritus für Glühlichtlampen empfohlen worden. Dieses Gemisch brennt mit der gleichen Lichtstärke wie Petroleum selbst, wenn auch freilich mit einem Mehrconsum von etwa 20 Proc. pro Stunde und Kerzenstärke. Versuche, ob nicht durch Erhöhung der Flammentemperatur der Zusatz von Benzol und somit die Leuchtkraft der erzeugten Flamme wesentlich verstärkt werden kann, sind noch anzustellen.

Bei den gegenwärtigen Preisen für Benzol und Spiritus kann man sogar daran denken, ein solches Gemisch in Wettbewerb mit Petroleum treten zu lassen, zumal da zu dem Gemische das russische Petroleum sich noch besser eignet, als das amerikanische, wodurch der nothleidenden Spiritusindustrie mächtig aufgeholfen werden könnte. Dadurch wird sich die Zahl der nicht mit Gewinnung der Nebenproducte (einschließlich Benzol) arbeitenden Koksöfen immer mehr verringern; nach den Berechnungen Kraemer's können aber in Deutschland allein, d. h. wenn sämmtliche Kokereianlagen auf Benzolgewinnung eingerichtet werden, etwa 80000 Tonnen Benzol jährlich gewonnen werden, eine Menge, welche hinreicht, um einen nicht unbeträchtlichen Theil des deutschen Petroleumbedarfes zu decken und Deutschland somit unabhängig zu machen von den Monopolgelüsten der bekannten Standard-Oil-Company. Man darf annehmen, daß die inzwischen eingetretene Beruhigung vor diesem Gespenste nicht zum wenigsten durch die Vorschläge Kraemer's herbeigeführt worden ist.

Nach Kraemer's Ansicht stammen zur Zeit von dem in Deutschland gewonnenen Benzol mehr als 96 Proc. aus den Destillationskokereien, welche somit die Regelung der Production ganz in der Hand haben. Ein einfaches Umstellen zweier Schieber genügt, die von einem Minimum von Arbeitern

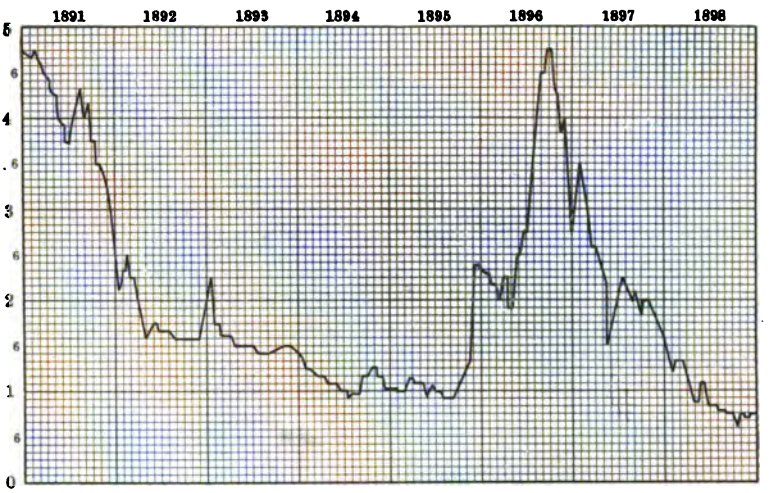
---

[1]) Verh. d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbefl. 1897, S. 91; Chem. Ind. 1899, S. 32.

geführten Benzolwaschapparate ein- oder auszuschalten. Sinkt der Marktpreis des Benzols, wie vor Kurzem, auf dessen Gestehungspreis, weil die Production den Consum übersteigt, so braucht man erstere nur einzuschränken, um wieder zu lohnenden Preisen zu gelangen, eine Maßnahme, die durch den Zusammenschluß sämmtlicher Kokereibenzolerzeuger sehr erleichtert worden ist.

In nachstehendem Diagramm (Fig. 201) giebt Kraemer ein Bild von den Preisschwankungen des Benzols in den letzten acht Jahren.

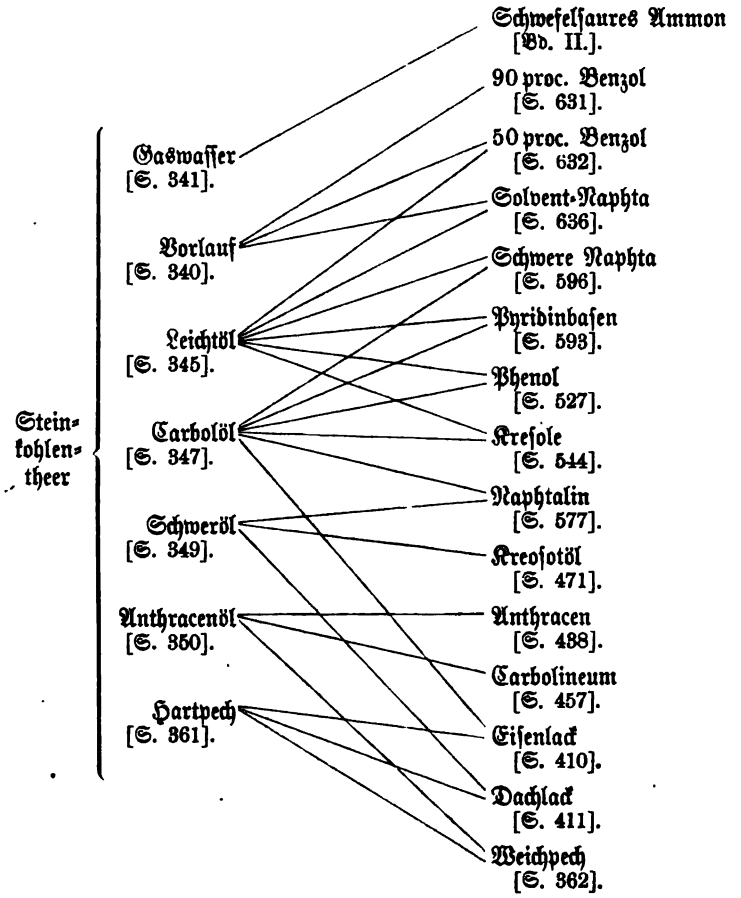
Fig. 201.



1 Shilling pro Gallon = 25 Mark pro 100 kg.

Am Schlusse dieses Bandes angelangt, wollen wir der besseren Uebersicht halber noch ein Schema über die Destillation des Steinkohlentheers, sowie die durch Verarbeitung der Rohdestillate erzielten Handelsproducte hier anfügen. Wir haben den einzelnen Artikeln in Klammern die Seitenzahlen beigefügt, auf welchen die betreffenden Operationen genauer beschrieben sind, damit ein Aufsuchen derselben auch ohne Benutzung des Registers leicht ermöglicht ist.

Schematische Darstellung der Destillation des Steinkohlentheers.



Anhang.

Tabelle

zur Vergleichung der specifischen Gewichte mit den Aräometern von Baumé, Cartier und Beck; nach Duflos.

(Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.)

Grade	Baumé	Cartier	Beck	Grade	Baumé	Cartier	Beck
0	—	—	0	17	0,952	0,955	0,9090
1	—	—	0,9941	18	0,946	0,948	0,9042
2	—	—	0,9983	19	0,940	0,941	0,8994
3	—	—	0,9826	20	0,933	0,934	0,8948
4	—	—	0,9770	21	0,927	0,928	0,8900
5	—	—	0,9714	22	0,921	0,921	0,8854
6	—	—	0,9659	23	0,915	0,914	0,8808
7	—	—	0,9604	24	0,909	0,908	0,8762
8	—	—	0,9550	25	0,903	0,901	0,8717
9	—	—	0,9497	26	0,898	0,895	0,8673
10	1,000	—	0,9444	27	0,892	0,889	0,8629
11	0,993	1,000	0,9392	28	0,886	0,883	0,8585
12	0,986	0,992	0,9340	29	0,881	0,877	0,8542
13	0,979	0,985	0,9289	30	0,875	0,871	0,8500
14	0,972	0,977	0,9239	31	0,870	0,865	0,8457
15	0,966	0,970	0,9189	32	0,864	0,859	0,8415
16	0,959	0,962	0,9139				

Tabelle zur Reduction des specifischen Gewichtes leichter Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen auf die Normaltemperatur von 15,5° C. = 12,3° R. = 60° F.

1. Für specifische Gewichte von 0,880 und darunter.

Temperaturgr.	2	4	6	8	10	12	13½	15,5°	17½	19½	21½	23	25	27	29	
Abzuziehen	0,0105	0,009	0,008	0,006	0,0045	0,003	0,002	0	0,001	0,0025	0,004	0,0055	0,007	0,008	0,009	Zuzusetzen

2. Für specifische Gewichte zwischen 0,880 und 0,920.

Temperaturgr.	2	4	5½	7	9	10½	12	14	15,5°	17	19	20½	22	24	25½	27	29	
Abzuziehen	0,0100	0,0085	0,0075	0,0065	0,005	0,004	0,0025	0,001	0	0,001	0,0025	0,0035	0,005	0,006	0,007	0,008	0,0095	Zuzusetzen

3. Für specifische Gewichte zwischen 0,920 und 0,960.

Temp.	1½	3	4½	6	7	8½	10	11½	13	14	15,5°	17	18	19½	21	22½	24	25	26½	28	29½	
Abzuziehen	0,010	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	Zuzusetzen

Anmerkung. Die Reductionsscala ist nicht dieselbe für höhere oder niedrigere specifische Gewichte; daher sind drei verschiedene Tabellen gegeben. Wenn die beobachtete Temperatur unter der normalen ist, muß man die bezeichneten Größen von dem scheinbaren specifischen Gewichte abziehen, um das specifische Gewicht bei der Normaltemperatur zu erhalten; ist dagegen die beobachtete Temperatur über der normalen, so muß man die betreffenden Zahlen zusetzen.